

Avaliação do Tratamento das Águas Residuais das Oficinas da TAP

Por

Luís Filipe Vieira Machado

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Orientadora: Maria Conceição Raimundo Santos

Lisboa

2008

Agradecimentos

- À Doutora Maria Conceição Raimundo Santos, pela sua disponibilidade e assistência como orientadora;
- À Eng. Paula Matos, funcionária da TAP, por toda a cooperação na recolha de informação para a dissertação;
- Às assistentes de laboratório, Luísa Caldeira e Adélia Costa, por toda a disponibilidade e auxílio prestado no laboratório da faculdade;
- Ao Sr. António Ascenso, operador da ETAR da TAP, pela sua cooperação na recolha das amostras de água residual.

Sumário

A aeronáutica é uma indústria muito exigente ao nível da segurança, e como tal, com determinada frequência, os aviões têm que seguir para manutenção. Uma das mais importantes tarefas na área da manutenção é realizada na oficina de tratamentos galvânicos da TAP, situada nas instalações do aeroporto da Portela.

Na oficina de tratamentos galvânicos da TAP é realizado o reforço das estruturas metálicas dos aviões, desde peças estruturais de grandes dimensões, como as da fuselagem ou das asas, até às peças mais pequenas como as fivelas dos cintos de segurança. Este reforço é realizado através de processos de electrodeposição, que consiste na aplicação de uma nova película metálica nas peças, através da indução de uma corrente eléctrica. A corrente eléctrica é aplicada em banhos metálicos, local onde as peças são mergulhadas. Este tratamento envolve o uso de diversos metais, e possibilita não só o reforço das peças, mas também a resistência à corrosão, bem como um visual mais brilhante e agradável.

O objectivo desta dissertação é caracterizar as águas residuais provenientes da oficina de tratamentos galvânicos da TAP e avaliar a eficiência do actual método de tratamento.

A dissertação aborda o tema da electrodeposição e apresenta uma breve descrição dos processos efectuados na oficina. De seguida é feita a descrição dos parâmetros de qualidade da água mais problemáticos, tendo em conta a constituição dos banhos usados na oficina. Posteriormente, é feita a análise e caracterização dos tratamentos realizados na ETAR, seguido da interpretação dos dados obtidos na análise das águas residuais. A partir destes dados são apresentadas e discutidas eventuais alterações no funcionamento de ETAR, que poderiam contribuir para a melhoria da qualidade do efluente final que é despejado no colectador municipal.

Abstract

The aeronautic industry is highly rigid in what concerns the security, therefore, with certain frequency the airplanes must follow to maintenance. One of the most important tasks in maintenance labour takes place in the TAP galvanic treatments factory, located inside the installations of the Lisbon airport.

In this factory takes place the reinforcement of the metal structures of the aircrafts, since big and structural parts like fuselage and wing parts to the most little pieces like the seatbelt buckles. This reinforcement is made through electroplating procedures which consists in the application of a new metallic pellicle in the structures through electric current induction. The electric current is applied in metallic baths, where the aircraft pieces are immersed. This treatment involves the use of several metals and provides not only the reinforcement of the aircraft pieces, but also corrosion resistance and a nicer shiny look.

The purpose of this dissertation is to characterize the wastewaters originated in the TAP galvanic treatments factory as well as the actual treatment method of those waters.

The dissertation approaches the electroplating processes and presents a brief description of the procedures that are realized in the factory of galvanic treatments. Afterwards, takes place the description of the most problematic water parameters, taken on account the constitution of the baths that are used in the factory. In succession, is made the explanation of the treatments carried in the residual water treatment station and the interpretation of the data obtained in the analysis of the residual water. From the data gathered, we state and discuss some measures affecting the residual water treatment station functioning that could contribute for an improvement of the final effluent quality which is discharged in the municipal collector.

Simbologia e notações

°C – grau Célsius

A – Ampere

cm – centímetro

dm – decímetro

l – litro

m – metro

mg – miligrama

mm – milímetro

mV - milivolt

ppm – partes por milhão

rpm – rotações por minuto

V – Volt

Ag – Prata

Cd – Cádmio

CN – Cianeto

Cr – Crómio

Crómio III – Crómio trivalente

Crómio VI – Crómio hexavalente

Cu – Cobre

Zn – Zinco

H₂O – água

NaOH – hidróxido de sódio ou soda cáustica

CaOH – hidróxido de cálcio

H₂O₂ – água oxigenada ou peróxido de hidrogénio

Na₂SO₄ – sulfato de sódio

H₂SO₄ – ácido sulfúrico

CrO₃ – trióxido de crómio

CuSO₄ – sulfato de cobre

H₂ – Hidrogénio molecular

Ni – Níquel

H₃O⁺ – ião hidrónio

H⁺ – ião hidrogénio

Cu²⁺ – ião cobre

Zn²⁺ – ião zinco

SO₄²⁻ – ião sulfato

OH⁻ – ião hidróxido

e⁻ – electrão

CML – Câmara Municipal de Lisboa

DL – Decreto-Lei

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

TAP – Transportes Aéreos Portugueses

UV – ultravioleta

ICP – Inductively Coupled Plasma: “Emissão Induzida de Plasma” em Português

CQO – Carência Química de Oxigénio

SD – Sólidos Dissolvidos

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

Índice de matérias

	Página
0. Objectivos.....	6
1. Introdução.....	10
1.1. Electrodeposição.....	10
1.2. Oficina de tratamentos galvânicos da TAP.....	12
1.2.1. Remoção da película metálica.....	13
1.2.2. Desengorduramento/limpeza.....	14
1.2.3. Isolamento.....	16
1.2.4. Activação.....	16
1.2.5. Aplicações electrolíticas.....	17
1.2.5.1. Aplicações de cádmio.....	17
1.2.5.2. Aplicações de crómio.....	18
1.2.5.3. Aplicações de prata.....	18
1.2.5.4. Aplicações de cobre.....	18
1.2.5.5. Aplicações de níquel.....	18
1.2.5.6. Aplicações níquel – cádmio.....	18
1.2.5.7. Outras aplicações.....	19
1.2.6. Desidrogenação.....	20
1.2.7. Preservação.....	20
1.3. Contaminantes a tratar nos efluentes gerados.....	20
1.3.1. Metais.....	21
1.3.1.1. Cádmio.....	21
1.3.1.2. Crómio.....	23
1.3.1.3. Cobre.....	24
1.3.1.4. Prata.....	26
1.3.1.5. Níquel.....	27
1.3.2. Cianeto.....	29
1.4. Funcionamento da ETAR.....	30
1.4.1. Tratamento do efluente ácido/alcalino.....	31
1.4.2. Tratamento do efluente crómico.....	34
1.4.3. Tratamento do efluente cianetado.....	37
1.4.4. Etapas comuns às 3 linhas de tratamento.....	43
1.4.4.1. Floculação.....	43
1.4.4.2. Decantação.....	44
1.4.4.3. Espessamento.....	44
1.4.4.4. Filtração.....	45
1.4.4.5. Correção final do pH.....	45
1.4.4.6. Filtração final do efluente.....	46
1.5. Valores limite de emissão.....	46
2. Metodologia.....	47
2.1. Amostragem.....	47
2.1.1. Amostras recolhidas.....	47
2.1.2. Recolha e análise do efluente final.....	47
2.2. Conservação das amostras.....	48
2.3. Métodos analíticos.....	48
2.4. Metodologia do ensaio jar-test.....	50
2.5. Metodologia da análise da dinâmica dos decantadores.....	52
3. Resultados experimentais e discussão.....	53
3.1. Efluente final.....	53

3.1.1. Dados disponibilizados pela TAP.....	53
3.1.2. Análises efectuadas no âmbito do trabalho.....	56
3.2. Linha de efluente ácido/alcalino.....	62
3.3. Linha de efluente crómico.....	63
3.4. Linha de efluente cianetado.....	65
3.5. Ensaio jar-test.....	67
3.6. Análise da dinâmica da decantação.....	72
4. Conclusões e sugestões.....	76
5. Referências bibliográficas.....	78
I. Anexos.....	I

Índice de quadros

	Página
Quadro 1.1 – Características dos principais solventes.....	15
Quadro 1.2 – Metais usados e respectivas aplicações na aeronáutica.....	17
Quadro 1.3 – Valores esperados na ETAR da TAP.....	31
Quadro 1.4 – Etapas do processo de oxidação de cianetos.....	37
Quadro 1.5 - Teores médios quantitativos e qualitativos do banho.....	38
Quadro 1.6 – Valores limite dos parâmetros em estudo.....	46
Quadro 3.1 – Resultados das análises da TAP em 2004.....	53
Quadro 3.2 – Resultados das análises da TAP em 2005.....	54
Quadro 3.3 – Resultados das análises da TAP em 2006.....	55
Quadro 3.4 – Percentagem de amostras acima dos limites legais de emissão, impostos pelo Edital 156/91.....	56
Quadro 3.5 – Resultados obtidos na caracterização das amostras de efluente final recolhidas na ETAR da TAP.....	57
Quadro 3.6 – Principais resultados das amostras de efluente final.....	61
Quadro 3.7 – Resultados da caracterização das amostras do efluente ácido/alcalino.....	62
Quadro 3.8 – Resultados da caracterização das amostras do efluente crómico.....	63
Quadro 3.9 – Resultados da caracterização das amostras do efluente cianetado.....	65
Quadro 3.10 – Valores de pH usados no ensaio de “jar-test”.....	67
Quadro 3.11 – Resultados obtidos na caracterização da água resultante do ensaio de “jar-test”.....	68
Quadro 3.13 – Resultados obtidos das amostras de clarificado.....	72
Quadro A1 – Dados da TAP relativos ao efluente final no ano de 2004.....	I
Quadro A2 – Dados da TAP relativos ao efluente final no ano de 2005.....	II
Quadro A3 – Dados da TAP relativos ao efluente final no ano de 2006.....	III

Índice de figuras

	Página
Figura 1.1 – Percurso do tratamento de uma peça na oficina.....	13
Figura 1.2 – Banho de desengorduramento.....	16
Figura 1.3 – Tanque de preparação da cera.....	16
Figura 1.4 – Estufas de desidrogenação.....	20
Figura 1.5 – Solubilidade do cádmio.....	21
Figura 1.6 – Solubilidade do crómio.....	23
Figura 1.7 – Solubilidade do cobre.....	25
Figura 1.8 – Solubilidade da prata.....	26
Figura 1.9 – Solubilidade do níquel.....	28
Figura 1.10 – Diagrama do tratamento do efluente ácido/alcalino.....	32
Figura 1.11 – Diagrama do tratamento do efluente crómico.....	35
Figura 1.12 – Célula electrolítica.....	38
Figura 1.13 – Diagrama do tratamento do efluente cianetado.....	40
Figura 1.14 – Decantador lamelar.....	44
Figura 1.15 – Filtro – prensa.....	45
Figura 2.1 – Sigma 900.....	47
Figura 2.2 – Ensaio de “jar-test”.....	50
Figura 3.1 – Valores de pH no efluente final.....	57
Figura 3.2 – Concentração de sólidos totais no efluente final.....	58
Figura 3.3 – Concentração de sólidos suspensos no efluente final.....	58
Figura 3.4 – Valores da Carência Química de Oxigénio no efluente final.....	58
Figura 3.5 – Concentração de cádmio no efluente final.....	59
Figura 3.6 – Concentração de crómio no efluente final.....	59
Figura 3.7 – Concentração de cobre no efluente final.....	60
Figura 3.8 – Concentração de prata no efluente final.....	60
Figura 3.9 – Concentração de níquel no efluente final.....	61
Figura 3.10 – Evolução dos sólidos na linha de efluente ácido/alcalino.....	63
Figura 3.11 – Evolução dos sólidos na linha de efluente crómico.....	64
Figura 3.12 – Evolução dos sólidos na linha de efluente cianetado.....	66
Figura 3.13 – Aparência da água após o ensaio de “jar-test”.....	68
Figura 3.14 – Percentagem de sólidos dissolvidos em solução.....	69
Figura 3.15 – Concentração de cádmio na fase dissolvida.....	69
Figura 3.16 – Concentração de cobre na fase dissolvida.....	70
Figura 3.17 – Concentração de prata na fase dissolvida.....	70
Figura 3.18 – Concentração de níquel na fase dissolvida.....	71
Figura 3.19 – Precipitação de metais em modo sequencial.....	71
Figura 3.20 – Evolução dos sólidos suspensos ao longo do tempo de descarga.....	73
Figura 3.21 – Esquema dos decantadores da ETAR da TAP.....	74
Figura A1 – Diagrama linear da ETAR da TAP.....	IV

0. Objectivos

O objectivo da presente dissertação é avaliar a qualidade do efluente tratado na ETAR da TAP, bem como caracterizar o respectivo sistema de tratamento, apresentado sugestões que possibilitem um funcionamento mais eficaz da ETAR.

1. Introdução

1.1. Electrodeposição

A electrodeposição é um processo de natureza electroquímica que consiste na deposição, por electrólise, de uma película metálica numa determinada superfície. O objectivo fundamental deste processo consiste em alterar as características de uma superfície de forma a melhorar a sua aparência, e conferir-lhe protecção contra a corrosão, resistência à abrasão, ou outras propriedades pretendidas como a alteração das dimensões do material base. A electrólise ocorre numa solução denominada de “banho”. Estes banhos têm natureza diversa, nomeadamente de sais, ou solução aquosa de iões metálicos. Alguns são constituídos por cianetos pois permitem a manutenção em solução dos metais a depositar. [3]

Os processos de electrólise, baseiam-se nas leis de *Faraday*, formuladas em 1833 por Faraday, as quais estabelecem o tempo necessário para que um determinado valor de corrente imposto ao sistema produza um peso definido de depósito metálico, isto é, 96490 Coulombs produzem 1 equivalente/grama de substância. O equivalente/grama é obtido a partir da divisão do peso atómico de um metal depositado pelo número de electrões requeridos para a redução normal dos átomos. Quando mais do que uma substância é co-depositada, as leis de *Faraday* são aplicáveis ao número total de equivalentes de todas as substâncias produzidas mas não especifica as respectivas proporções. [3]

Um exemplo prático simples do funcionamento de uma célula electrolítica consiste no processo de electrodeposição do cobre. Neste processo, dois eléctrodos de cobre, ligados a uma fonte externa de corrente como uma bateria ou um gerador, são imersos numa solução aquosa de sulfato de cobre (CuSO_4). O sulfato de cobre, quando em solução aquosa, encontra-se totalmente ionizado existindo apenas Cu^{2+} e SO_4^{2-} no banho, juntamente com quantidades ínfimas dos iões H_3O^+ e OH^- provenientes da auto-protólise da água. [3]

A diferença de potencial imposta à célula pela fonte externa de corrente induz um aumento de electrões disponíveis no cátodo, acima daqueles que estariam disponíveis na ausência de aplicação de um potencial, isto é, o cátodo torna-se mais negativo. Como os iões Cu^{2+} possuem carga positiva, são tendencialmente atraídos para o cátodo, onde são incorporados na matriz interfacial da chapa de cobre, transformando-se numa camada de cobre metálico. [3]

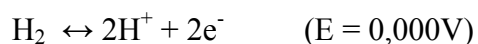
No decurso deste processo, no cátodo ocorrem as reacções de redução enquanto no ânodo ocorrem as reacções de oxidação. Como as reacções catódica e anódica são processos de diferente natureza, vulgarmente processam-se a diferentes velocidades. Todavia, se a velocidade da reacção anódica superar a da catódica, recebendo o ânodo um excesso de electrões, verifica-se a ocorrência de um desvio de potencial no sentido negativo, provocando uma diminuição da reacção anódica e, simultaneamente, um aumento da reacção catódica até ao igualar das respectivas velocidades reaccionais. Isto implica que num simples processo de electrodeposição, a dissolução anódica dos iões seja acompanhada pela deposição catódica de iões. [3]

Quando um metal é imerso numa solução que contém os seus iões, alguns dos átomos superficiais da malha sofrem hidratação e subsequente dissolução no seio da solução. Simultaneamente, alguns dos iões em solução aderem à superfície ocorrendo a respectiva deposição. As velocidades de ocorrência destes dois processos opostos são

controladas principalmente por diferenças de potencial existentes na interface metal-solução. Para cada metal e dependendo da composição da solução existe um potencial específico, para um determinado valor de temperatura, que corresponde ao igualar dos dois processos. Caso não seja imposto qualquer potencial externo, este potencial de equilíbrio é estabelecido na interface, desde que não ocorram interferências devidas a reacções laterais. [3]

Os potenciais de equilíbrio dependem da temperatura e da concentração ou actividade dos iões em solução. Os potenciais normais de redução, referentes a soluções contendo iões com actividades unitárias a 25°C, encontram-se descritos na maioria da literatura com abordagens de electroquímica. [3]

A medição do potencial requer sempre a existência de pelo menos dois eléctrodos, pelo que em termos práticos as medições efectuadas traduzem valores relativos de potencial. Como valor de referência para a medição dos potenciais, foi adoptado que o potencial do hidrogénio à pressão de 1 atmosfera e numa solução cuja actividade do ião hidrogénio é unitária (pH = 0), para todas as temperaturas, é de 0,00 volts. Assim, os valores de potencial reflectem a tendência relativa de um metal se ionizar, por comparação com o valor de potencial do hidrogénio. Alguns metais activos, como por exemplo o zinco, possuem potenciais negativos porque libertam mais facilmente electrões para a solução do que o hidrogénio. [3]



O cobre dissolve-se mais dificilmente do que o hidrogénio, pelo que o seu potencial é superior ao do hidrogénio, sendo atribuído ao potencial um sinal positivo. [3]



Em condições padrão, o cobre metálico quando imerso numa solução de iões cobre tem um potencial de cerca de +0,345V relativamente ao potencial do hidrogénio. Se este valor de potencial for diminuído para, por exemplo, +0,340V por imposição de uma fonte externa de potencial, a velocidade da reacção anódica diminui, devido aos electrões adicionais que foram fornecidos, os quais promovem a adesão dos iões cobre à malha cristalina, reprimindo a tendência de hidratação dos iões e subsequente dissolução para a solução electrolítica. Simultaneamente os electrões adicionados aumentam a velocidade de aderência ao metal dos iões hidratados e subsequente deposição. Assim, a reacção de deposição prevalece relativamente à dissolução, depositando-se o cobre. Para o caso em que o potencial ultrapassa os +0,350V, os processos ocorrem em sentido inverso, isto é, para que a dissolução de um metal ocorra, o valor de potencial imposto tem de ser relativamente grande, de forma a suprimir a evolução do hidrogénio à superfície do material base, bem como algumas reacções de oxidação que ocorrem á superfície do ânodo. Assim, a imposição externa de potencial tanto pode acelerar como diminuir, quer a velocidade de deposição ou de dissolução dos metais. [3]

Em determinadas condições laboratoriais e/ou industriais, os ânodos metálicos durante o processo de dissolução são revestidos por um filme de óxido o qual, apesar de ser invisível macroscopicamente, resiste à dissolução química/electroquímica no electrolito; os ânodos praticamente cessam a dissolução. Alguns filmes de passivação são isoladores, bloqueando o fluxo de corrente, podendo o ânodo ser utilizado como uma componente de um condensador eléctrico para armazenar carga eléctrica. Outros

filmes anódicos conduzem electrões, pelo que o ânodo é insolúvel e inerte, como é o caso da platina, os quais são designados por ânodos passivados. Contudo, um aumento significativo de potencial poderá conduzir o transporte de iões através do filme, geralmente produzindo iões com estados de valência elevados. [3]

Os metais mais correntemente electrodepositados e respectivas aplicações encontram-se ilustrados o quadro seguinte. Os metais electrodepositados e respectivas ligas metálicas são invariavelmente cristalinos, e a sua microestrutura e respectivas propriedades, dependem da composição do electrólito e dos parâmetros operativos (temperatura do banho, densidade de corrente catódica e anódica, pH, agitação). Contudo, o crescimento dos cristais ocorre sob condições experimentais de não equilíbrio, isto é, os metais são reduzidos e depositados antes de ser atingido o estado de equilíbrio, originando algumas distorções da rede cristalina, influenciando as propriedades do depósito. [3]

1.2. Oficina de tratamentos galvânicos da TAP

Na oficina de tratamentos galvânicos da TAP é efectuado o tratamento das peças das aeronaves através de processos de electrodeposição. Este processo consiste na aplicação de uma nova película metálica na superfície das peças, sendo que para o efeito estas são mergulhadas em banhos específicos onde é induzida uma corrente eléctrica. Este tratamento confere às peças maior resistência, protecção contra a corrosão, e dá-lhes uma aparência mais agradável.

Este tratamento industrial apresenta assim uma grande especificidade, sendo que em Portugal continental, apenas as oficinas de Alverca ostentam uma instalação industrial idêntica à da TAP, que serve tanto a aviação comercial como a militar.

Cada peça tratada na oficina da TAP passa pelas etapas descritas na figura 1.1.

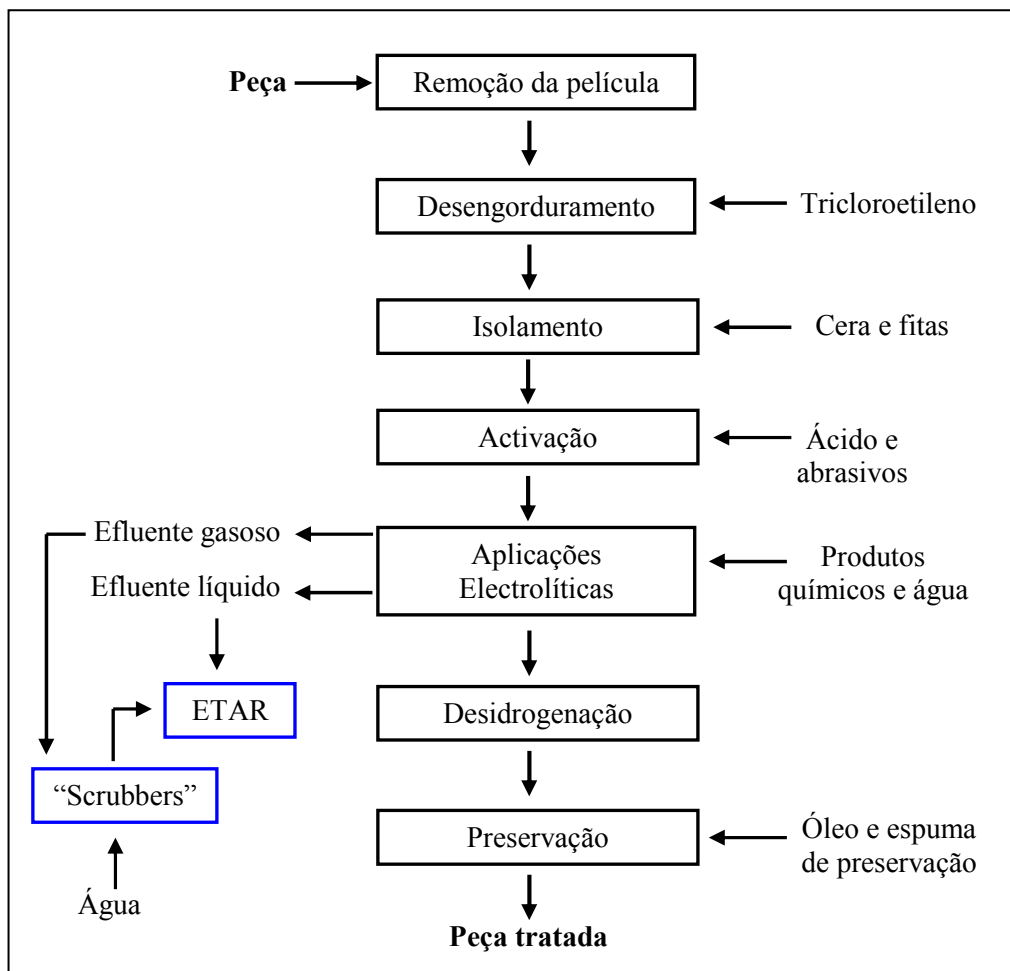


Figura 1.1 – Percurso do tratamento de uma peça na oficina. (Adaptado de [5])

Os efluentes líquidos gerados nos vários processos de tratamento são acumulados em fossas situadas abaixo da oficina, de onde posteriormente são encaminhados para a ETAR. Os efluentes gasosos são lavados com água em “scrubbers”, sendo que o efluente produzido é igualmente encaminhado à ETAR para tratamento juntamente com os outros efluentes. [5]

Os resíduos das diferentes substâncias usadas no tratamento das peças (cera, ácidos, óleos e espumas de preservação) são depois acondicionados separadamente em recipientes próprios, para posterior encaminhamento para empresas encarregues do seu tratamento. [5]

1.2.1. Remoção da película metálica

Antes do início de qualquer tratamento ocorre sempre a remoção da película metálica anteriormente depositada. A remoção é efectuada em banhos de água, com a aplicação de corrente eléctrica, promovendo a deslocação dos metais do depósito para a solução. A remoção da película metálica é necessária para a realização dos tratamentos que antecedem uma nova aplicação metálica, além de que possibilita a formação de um novo depósito com as propriedades desejáveis. [5]

1.2.2. Desengorduramento/limpeza

A remoção de óleos, gorduras, ceras e outros contaminantes das superfícies metálicas e/ou materiais base, é um processo fundamental para que qualquer acabamento de electrodeposição seja aplicado com sucesso. A principal causa dos acabamentos com defeitos consiste numa limpeza defeituosa da superfície dos materiais de base. Assim, novos métodos de desengorduramento e limpeza têm vindo a ser desenvolvidos para tornar os processos de electrodeposição mais eficientes e fiáveis. [3]

De um modo geral, todos os materiais requerem no decurso do processo de electrodeposição operações de limpeza, mesmo que seja na fase final do produto acabado. O tipo de operação de limpeza utilizada é de extrema importância. Por exemplo, o uso de electrólitos fortes, tais como soda cáustica, sobre aços antes da fosfatagem pode ter consequências drásticas no processo. Também o uso de solventes orgânicos pode, em certos casos, ser um factor de degradação das peças durante a sua armazenagem e também podem contribuir para a obstrução da lubrificação de determinadas peças. [3]

Os tipos de contaminantes superficiais a remover, de uma forma geral, são classificados como: [3]

- Óleos, gorduras, óleos solúveis, componentes de estampagem e lubrificantes;
- Resíduos de polimento, os quais incluem gorduras, sabões, abrasivos, limalhas metálicas e materiais têxteis resultantes dos materiais de polimento;
- Poeiras, metais absorvidos e limalhas depositadas existentes na atmosfera de trabalho;
- Filmes de corrosão desenvolvidos durante o transporte e armazenagem;
- Resíduos de soldadura.

Existem vários tipos de limpeza, nomeadamente: limpeza com solventes orgânicos, limpeza por ultra sons, limpeza alcalina e secagem por solventes. Na oficina de tratamentos galvânicos da TAP, as operações de desengorduramento e limpeza são efectuados com recurso a solventes orgânicos. [3]

As indústrias mais modernas procedem ao desengorduramento com compostos de hidrocarbonetos clorados, existindo actualmente um grande conjunto destes compostos disponíveis para comercialização. Todos eles são solventes poderosos para remover óleos, gorduras e ceras, possuindo a grande vantagem de não serem inflamáveis. Estes solventes, quando misturados com outros solventes orgânicos, conferem um certo grau de não inflamabilidade desde que a proporção do constituinte inflamável não seja excessiva. No seguinte quadro estão indicadas as características dos principais solventes. [3]

Quadro 1.1 – Características dos principais solventes. [3]

Solvente	Fórmula química	Peso específico	Ponto de ebulição (°C)
Dicloreto de metileno	CH_2Cl_2	1,34	42
Clorofórmio	CHCl_3	1,5	61,2
Tetracloroeto de carbono	CCl_4	1,62	76,8
Dicloroetano	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,25	83,7
Tetracloroetano	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	1,6	145
Pentacloroetano	C_2HCl_5	1,69	159
Tricloroetileno	C_2HCl_3	1,47	86,7
Percloroetileno	C_2Cl_4	1,62	120
Triclorofluoretano	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$	1,58	47,6
Tricloroetano	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	1,31	70,7

No caso em estudo, o solvente utilizado é o tricloroetileno. Este solvente é um líquido incolor, volátil e detectável a cerca de 28ppm. É praticamente insolúvel na água mas miscível com a maioria dos solventes orgânicos, dissolvendo várias substâncias tais como gorduras e resinas. O ponto de ebulição à pressão atmosférica é de 86,7°C e a temperatura de auto-inflamação situa-se nos 410°C. Para temperaturas superiores a 120°C e sob a acção do ar, da luz ou de certos metais, o tricloroetileno tende a decompor-se, dando origem a produtos tóxicos para a saúde humana. Os principais riscos do tricloroetileno situam-se ao nível da toxicidade aguda ou crónica no homem. A intoxicação por inalação pode originar depressão da consciência. Podem também surgir irritações cutâneas após um contacto massivo e prolongado com o solvente. As projecções para os olhos podem provocar lesões superficiais na córnea e na conjuntiva. A intoxicação crónica pode causar danos nos nervos periféricos, provocando multinevrites e polinevrites. [14]

É necessário tomar em consideração que os solventes, incluindo o tricloroetileno, sofrem decomposição com o aumento da temperatura e são afectados pela luz e feixes luminosos, resultando na libertação de vapores de ácido clorídrico. Por estes motivos, os banhos destes solventes possuem estabilizadores, que diminuem as interacções entre o banho e a atmosfera circundante, reduzindo assim a emissão de vapores. A seguinte figura ilustra um desengorduramento electrolítico efectuado na oficina de tratamentos galvânicos da TAP. Os estabilizadores consistem em pequenas esferas que ocupam a superfície do banho, reduzindo assim a interacção com a atmosfera. [5]



Figura 1.2 – Banho de desengorduramento.

Este processo é efectuado a uma temperatura entre 40 e 50°C e tem uma duração de 3 minutos. [5]

1.2.3. Isolamento

O isolamento tem por objectivo proteger as áreas das peças onde não se pretende que ocorra a deposição de metais. Para tal, nas zonas a proteger, recorre-se à colagem de fitas ou à aplicação de cera. A cera tem a vantagem em relação às fitas de ter uma utilização mais fácil, nomeadamente nas zonas das peças com maiores saliências, já que é aplicada no estado líquido. A cera é preparada num tanque próprio e mantida a uma temperatura entre 100 e 105°C. Para a sua remoção após a deposição metálica recorre-se à lavagem da peça com água quente. [5]



Figura 1.3 – Tanque de preparação da cera.

1.2.4. Activação

A activação tem a finalidade de conferir à superfície uma textura rugosa, de modo a que a película metálica a electrodepositar tenha uma adesão mais segura à peça. A activação na oficina da TAP pode ser executada química ou mecanicamente. A activação química consiste na aplicação de ácido que corrói ligeiramente a superfície das peças, promovendo-lhe uma maior rugosidade. Em média, o ácido tem um tempo de contacto com a peça de 15 a 45 segundos, podendo no entanto a exposição ser mais prolongada. A aplicação consiste numa mistura de vários ácidos, que pode variar consoante o tipo

de peças a tratar. A activação mecânica consiste na aplicação de um jacto de produtos abrasivos sobre a peça. Os abrasivos usados na oficina da TAP são o óxido de alumínio e Glass Bead, que consiste numa espécie de pó de cristal. [5]

1.2.5. Aplicações electrolíticas

As aplicações electrolíticas dizem respeito à deposição de uma nova película metálica nas peças aeronáuticas a tratar. Este processo é realizado mergulhando as peças em banhos, onde é induzida uma corrente eléctrica que promove a aderência dos metais ao material base. A qualidade dos banhos e as condições de operação variam muito consoante o material base e o tipo de metal a electrodepositar. [5]

Muitos dos banhos utilizados na oficina possuem cianetos na sua composição. Os cianetos formam complexos metálicos, que permitem a manutenção da concentração dos respectivos metais em solução nos banhos. A aplicação de corrente eléctrica quebra a ligação entre os cianetos e os metais, sendo que estes são substituídos pelos metais que se dissolvem dos ânodos para os banhos, formando novos complexos com os cianetos. [5]

Os metais electrodepositados na oficina de tratamentos galvanicos da TAP e respectivas aplicações estão indicados no quadro 1.2.

Quadro 1.2 – Metais usados e respectivas aplicações na aeronáutica. (Adaptado de [3])

Metal depositado	Aplicações
Cádmio	Protecção anti-corrosão Componentes eléctricos Melhorar as propriedades da soldadura
Crómio	Decoração de peças Protecção anti-corrosão
Cobre	Deposição de sub-camadas de indução para deposição do níquel, crómio e prata Decoração de peças Protecção anti-corrosão
Níquel	Deposição de sub-camadas de indução para deposição do crómio Recuperação de partes gastas
Prata	Decoração de peças

1.2.5.1. Aplicações de cádmio

O cádmio é aplicado em estruturas de aço inox, peças de motor de aços de baixa liga, peças de motor de aço inox, estruturas de alumínio e em ligas de cobre. Nas várias estruturas em aço inox, o cádmio é aplicado usando uma densidade de corrente entre 1,5 e 3,5A/dm², até se obter a espessura de depósito requerida, enquanto que nas peças de motor a densidade de corrente varia entre 1,6 e 2,7A/dm², até à obtenção de um depósito com a espessura entre 0,003 e 0,005mm. Nas estruturas de alumínio e ligas de cobre a aplicação de cádmio é efectuada a uma densidade de corrente de 2 A/dm² e tem um tempo de operação entre 15 a 25 minutos. [5]

1.2.5.2. Aplicações de crómio

O cobre é electrodepositado em estruturas de aço, alumínio, titânio e em ligas de cobre. Nas estruturas em aço a deposição do crómio passa por 3 etapas: deposição inicial de crómio a 8A/dm^2 , durante 4 minutos, seguida de nova deposição a 62A/dm^2 , durante 3 minutos, e finalmente a deposição final de crómio a 78A/dm^2 , durante o tempo necessário para a obtenção da espessura pretendida para o depósito. Nas peças de alumínio e titânio a deposição do crómio envolve 2 etapas: deposição inicial a 8A/dm^2 , durante 4 minutos, e deposição final entre 16 e 78A/dm^2 , até o depósito atingir a espessura pretendida. Nas ligas de cobre, a deposição ocorre a uma densidade de corrente entre 16 e 78A/dm^2 , durante o tempo necessário para atingir a espessura requerida. [5]

No final da aplicação de crómio as peças são lavadas e o depósito formado é analisado. Caso se verifique que a espessura do depósito das peças não corresponde à desejada, é aplicado um novo tratamento para deposição de uma nova película de crómio. [5]

1.2.5.3. Aplicações de prata

A prata apenas é aplicada em estruturas de aço, se bem que cada tratamento tem as suas especificações, consoante as características do aço. Numa primeira fase, a aplicação de prata tem uma duração de 15 a 30 segundos, e é realizada com uma densidade de corrente entre 0,5 e 3A/dm^2 . Numa segunda fase do tratamento há nova aplicação de prata, que ocorre entre 1 e 3A/dm^2 , durante o tempo necessário para a formação do depósito pretendido. As densidades de corrente aplicadas em ambas as fases variam ligeiramente consoante o tipo de aço a tratar. [5]

1.2.5.4. Aplicações de cobre

O cobre é electrodepositado apenas em estruturas de aço. O processo de aplicação do cobre ocorre a uma densidade de corrente entre 1,6 e $4,9\text{A/dm}^2$ e é sempre sucedido da aplicação de uma camada de prata, sendo que as peças são minuciosamente lavadas entre os 2 processos. [5]

1.2.5.5. Aplicações de níquel

O níquel é aplicado em estruturas de aço inox, titânio, alumínio e em ligas de cobre. Nas peças em aço inox a aplicação de níquel é efectuada com uma densidade de corrente entre 2,7 e $8,1\text{A/dm}^2$, sendo que o tempo da operação é o necessário até à obtenção do depósito com a espessura desejada. Nas aplicações em titânio, alumínio e ligas de cobre, a densidade de corrente aplicada nos banhos é de 3A/dm^2 , sendo que o tempo de operação nestes casos também é indeterminado. [5]

Além destas aplicações, existem também outras aplicações de níquel neste tipo de estruturas, mas em diferentes fases do processo e sob condições ligeiramente diferentes, nomeadamente de densidade de corrente utilizada e tempo de aplicação. [5]

1.2.5.6. Aplicações níquel-cádmio

Em relação a este tipo de aplicação, não está especificado qual o tipo de estruturas sujeitas a este tratamento. Em primeiro lugar ocorre a aplicação do níquel a uma

densidade de corrente de $3,2\text{A/dm}^2$, durante o tempo necessário para obter espessura desejada. Após a deposição do níquel, as peças necessitam de passar por limpezas, lavagens alcalinas e por uma activação ácida, antes da aplicação do cádmio. Esta aplicação é efectuada a uma densidade de corrente $2,7\text{A/dm}^2$, durante o tempo necessário para se atingir uma espessura entre 0,0001 e 0,0002mm. [5]

1.2.5.7. Outras aplicações

Além das aplicações de cádmio, crómio, cobre, níquel, níquel-cádmio e prata, são ainda aplicados outros tratamentos mais específicos, de acordo com as exigências de cada uma das peças a tratar. Alguns desses tratamentos são: [5]

➤ Oxidação negra

O processo de oxidação negra proporciona um acabamento negro decorativo e relativo aumento da resistência à corrosão das peças tratadas. Os processos de oxidação negra podem-se dividir em dois tipos: a quente e a frio. A oxidação negra a quente utiliza um sal cáustico que, misturado com água e sob acção de temperatura, produz um acabamento preto, aderente e uniforme de óxido ferroso-férrico, na superfície das peças tratadas. Podem ser tratadas peças de aço com teor de crómio inferior a 12%. A oxidação negra a frio é realizada à temperatura ambiente e utiliza soluções líquidas concentradas que são diluídas em água e através de reacções químicas produzem um acabamento preto, aderente e uniforme na superfície das peças tratadas. Podem ser tratadas peças de aço e ferro fundido com teor de crómio inferior a 12%. [11] Na oficina da TAP a oxidação é realizada a quente, sendo que a temperatura do processo varia entre 135 e 145°C. [5]

➤ Passivação de aços inoxidáveis

A passivação nos aços inoxidáveis é obtida pela presença de uma fina película de óxido hidratado de metal na superfície da estrutura. A presença da película depende da natureza do meio ambiente, sendo que ela condiciona o comportamento do aço. Quando está presente, o aço inoxidável tem um comportamento semelhante ao dos metais nobres, caso contrário assemelha-se ao aço comum. A destruição da película de óxido num determinado ponto pode conduzir a uma rápida degradação da estrutura por corrosão. Este processo é realizado à temperatura ambiente. [18]

➤ Fosfatização

A fosfatização é um processo de protecção de metais, que consiste em recobrir as peças metálicas com fosfatos neutros e monoácidos, de zinco, ferro e manganês. Como os fosfatos desses elementos são pouco solúveis em água, estes depositam-se sobre a superfície metálica sob a forma de uma fina camada de cristais, quando em presença de determinadas condições. A velocidade de deposição, o retículo e a forma do revestimento dependem da germinação e crescimento dos cristais. As principais propriedades da película de fosfato são: baixa porosidade; alto poder isolante, o qual impede a propagação de correntes galvânicas; grande aderência à superfície metálica; boa afinidade para óleos e vernizes; baixo custo de aplicação. A deposição de cristais de fosfato exige que as peças estejam perfeitamente limpas, isentas de óleos ou de óxidos, sendo por isso necessário recorrer à sua limpeza e desengorduramento. [13] O processo é efectuado a uma temperatura entre 92 e 98°C. [5]

1.2.6. Desidrogenação

Os processos de electrodeposição e deposição química são acompanhados de reacções secundárias que resultam na formação de hidrogénio atómico na superfície metálica. O hidrogénio adsorvido pode difundir nos depósitos e criar tensões internas, tanto no revestimento como no substrato. Assim, o hidrogénio formado necessita de ser removido de modo a não comprometer as propriedades das estruturas tratadas. A sua remoção é efectuada através do aquecimento das peças nas enormes estufas que a oficina detém, como mostra a figura 1.4. [5]



Figura 1.4 – Estufas de desidrogenação.

1.2.7. Preservação

Por vezes, quando a entrega das peças não é urgente, há a necessidade de as manter guardadas em armazém. De modo a proteger as peças da humidade do ar e da sujidade provocada pelo seu manuseamento, recorre-se ao uso de alguns produtos, nomeadamente óleos e espumas. Estes produtos são aplicados sobre as peças revestindo toda a sua superfície, impedindo assim o contacto do ar e absorvendo as impurezas resultantes do seu manuseamento. [5]

1.3. Contaminantes a tratar nos efluentes gerados

De entre os contaminantes a remover das águas residuais provenientes da oficina de tratamentos galvânicos da TAP encontram-se os vários metais, cádmio, crómio, cobre, prata e níquel, provenientes das aplicações e remoções metálicas nas estruturas tratadas na oficina, bem como o cianeto, que está incorporado na composição de alguns dos banhos usados para manutenção da concentração dos metais em solução. [5]

Os vários metais afluem à ETAR ou na sua forma livre ou então formando complexos com os cianetos. Da mesma forma os cianetos podem ser encontrados no efluente na sua forma livre ou complexados com os metais existentes em solução. De uma forma ou de outra as ligações entre os metais e os cianetos são quebradas durante o tratamento do efluente. [5]

1.3.1. Metais

Quando os metais entram no processo de tratamento instalado na ETAR da TAP, eles encontram-se estáveis, na forma dissolvida e são incapazes de formar sólidos. O método utilizado na remoção dos metais da água é a precipitação dos hidróxidos metálicos, através do ajuste de pH da água de modo a que os metais possam formar precipitados insolúveis. A partir do momento que os metais precipitam e formam sólidos suspensos, podem facilmente ser removidos através da decantação do efluente. [5]

A precipitação de metais é essencialmente dependente de 2 factores: concentração do metal em solução e pH da água. Os metais surgem no efluente em concentrações relativamente diluídas e na sua forma solúvel, factores que não beneficiam a sua remoção. [8] No entanto, a adição de hidróxido de cálcio ao efluente eleva o pH do efluente, permitindo a formação de hidróxidos metálicos insolúveis.

As figuras ilustram de que forma a solubilidade de um determinado metal é directamente controlada pelo pH. As áreas sombreadas referem-se às condições a que deve ocorrer a precipitação dos respectivos metais, na forma de hidróxidos. [8]

1.3.1.1. Cádmio

Propriedades

O cádmio é um metal pesado encontrado de forma natural na crosta terrestre. É um metal macio, com um brilho muito semelhante ao da prata, porém dificilmente encontrado na forma elementar. Os estados de oxidação mais vulgares do cádmio são o +1 e +2. Em geral, encontra-se ligado a outros elementos, tais como oxigénio, cloro ou enxofre, formando compostos. [19] A remoção do cádmio em águas é normalmente realizada através da sua precipitação na forma de hidróxido de cádmio, sendo que esta forma precipita preferencialmente a valores de pH elevados, nomeadamente entre 10 e 12, como se verifica pela análise da figura 1.5. [8]

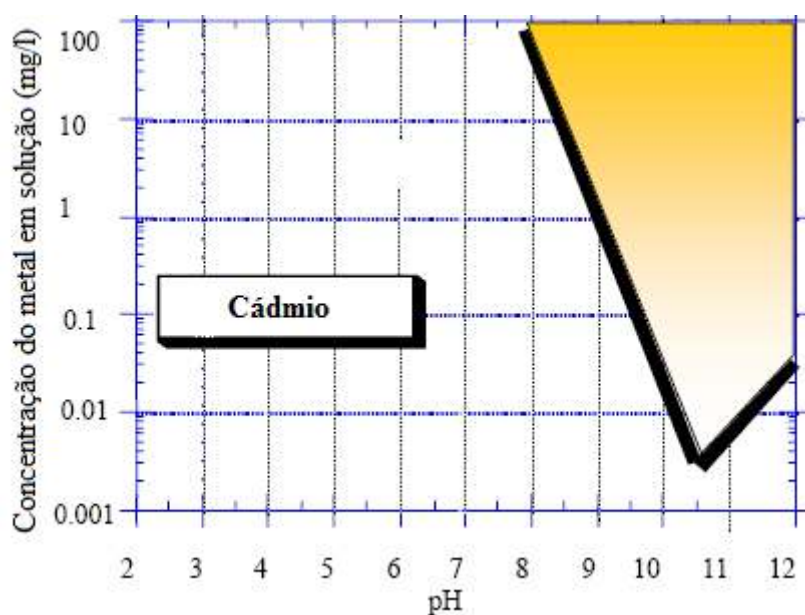


Figura 1.5 – Solubilidade do cádmio. [8]

Exposição

Na população geral, a principal fonte de exposição ao cádmio dos não fumadores é por via da alimentação. A dose diária ingerida em muitos dos países europeus, Canadá e EUA foi estimada ser inferior a 30µg, enquanto que no Japão, mesmo em áreas não habitadas, essa dose é maior. As concentrações de cádmio no ar e água do meio ambiente são geralmente baixas mas podem desempenhar um papel importante na dose de cádmio diária. As concentrações de cádmio no tabaco são relativamente elevadas, sendo que os fumadores geralmente absorvem mais cádmio através do fumo do tabaco do que através da comida. Em ambientes industriais poderá ocorrer a exposição a variados compostos de cádmio e a sua concentração no ar pode variar entre poucos microgramas por m³ até vários miligramas por m³. A exposição interna, isto é, a dose absorvida, depende das propriedades físico-químicas dos compostos de cádmio, tais como tamanho das partículas, solubilidade e até mesmo o estado funcional dos pulmões. Exposições adicionais poderão ocorrer através do fumo de cigarros contaminados ou de tabaco de cachimbo, e através de contacto via oral, com a ingestão de pó de cádmio. É no entanto difícil de estimar a exposição externa, tanto em ambientes naturais como em ambientes industriais. Em grupos de população geral e em grupos industriais com baixos níveis de exposição, a exposição interna pode ser estimada através da análise da concentração de cádmio na urina. [1]

Toxicidade

Nos seres humanos os órgãos alvo da exposição ao cádmio são o tracto intestinal e os pulmões, após exposição aguda por via oral ou respiratória, e os rins, pulmões e ossos, após exposição prolongada. Nos animais, a administração aguda de cádmio pode provocar efeitos tóxicos em vários órgãos como os rins, fígado, testículos, sistema nervoso, pâncreas e sistema cardiovascular, mas a relevância destas observações para a saúde humana é limitada. Elevadas doses de cádmio têm uma acção irritante local. No ser humano, a intoxicação aguda via oral normalmente resulta pela digestão de comida que foi contaminada durante o seu armazenamento em contentores revestidos de cádmio. São também observados sintomas gastrointestinais agudos (náuseas e vómitos) em trabalhadores que trabalham em atmosferas bastante contaminadas com cádmio e que provavelmente ingerem elevadas doses de cádmio directamente (alimentos ou tabaco no ambiente de trabalho) ou indirectamente (ingestão de partículas grandes depositadas no tracto respiratório). Severas irritações do tracto pulmonar, levando por vezes a edemas pulmonares fatais, têm sido observadas em pessoas ocupacionalmente expostas a fumos compostos por cádmio. Vários órgãos, pulmões, rins, fígado e ossos, podem denotar alterações morfológicas e funcionais após exposições a longo prazo a concentrações excessivas de cádmio. Repetida inalação de pó e fumos de cádmio pode provocar perturbações nos pulmões. Exposições crónicas poderão originar deterioração dos ossos. Esta doença foi diagnosticada em várias áreas do Japão onde o arroz se encontrava contaminado com cádmio. Exames raio-x aos ossos demonstraram descalcificações, fracturas múltiplas e várias deformidades dos ossos. Os resultados de alguns estudos clínicos designados para avaliar o risco cancerígeno do cádmio em pessoas ocupacionalmente expostas não são conclusivos devido ao limitado número de trabalhadores envolvidos na maioria destes estudos e a dificuldade em avaliar o possível papel de outros agentes cancerígenos tais como o fumo do tabaco. [1]

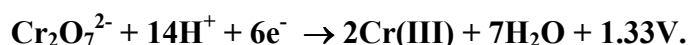
Aplicações: [12]

- Fabrico de baterias
- Processos de electrodeposição
- Alguns sais de cádmio são utilizados como pigmentos
- Usado em algumas ligas metálicas de baixo ponto de fusão
- Usado em barras de controlo em fissão nuclear
- Alguns compostos de cádmio são empregues em televisões
- É empregue em alguns semicondutores
- Fabrico de células fotovoltaicas

1.3.1.2. Crómio

Propriedades

O crómio é um elemento químico que se encontra no estado sólido à temperatura ambiente. O maior estado de oxidação do crómio é o +6, que corresponde à sua forma hexavalente crómio hexavalente. Os estados de oxidação mais estáveis são o +2 e +3. Também é possível obterem-se compostos nos quais o crómio apresenta estados de oxidação mais baixos, embora estes sejam bastantes raros. [19] Apenas os estados de oxidação trivalente e hexavalente apresentam efeitos prejudiciais para a saúde humana, sendo a sua relação descrita na seguinte equação: [12]



Esta equação reflecte o elevado poder de oxidação do Crómio hexavalente e a quantidade de energia necessária para oxidar a forma trivalente à forma hexavalente. De uma forma geral, o crómio hexavalente é mais solúvel e tóxico que a forma trivalente. O crómio hexavalente liga-se ao oxigénio e é um poderoso oxidante sendo facilmente reduzido a trióxido de crómio. [12] A remoção do crómio de águas residuais é efectuada a partir da sua precipitação na forma de hidróxido, sendo que um pH entre 8 e 9 é o mais eficiente para esse processo (figura 1.6). [8]

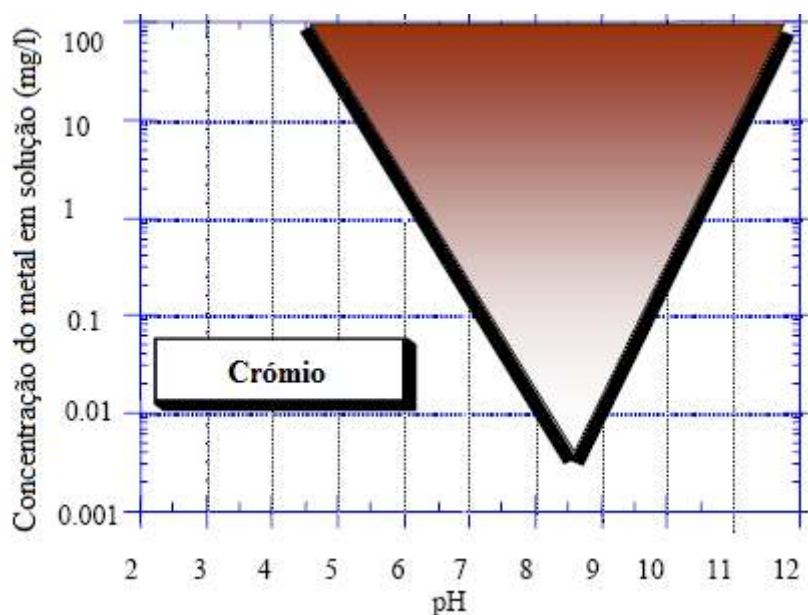


Figura 1.6 – Solubilidade do crómio. [8]

Exposição

No ambiente natural, o crómio está essencialmente presente como sais metais trivalentes pouco solúveis e de baixa toxicidade. Concentrações biologicamente significativas existem num determinado número de solos e em águas residuais de zonas industriais. O crómio hexavalente é normalmente muito solúvel e passa facilmente por membranas celulares. Por isso mesmo, é muito tóxico na vida aquática e vegetal. Na sua presença no ambiente é, contudo, acidental. [1]

Toxicidade

Um dos aspectos mais importantes na análise da toxicologia do crómio é a relação entre os efeitos do crómio trivalente e do crómio hexavalente. Grande parte dos efeitos toxicológicos do crómio é provocada por compostos na forma hexavalente. Na matéria biológica são encontrados quase exclusivamente compostos de crómio na forma trivalente. Os efeitos podem assim ser causados pela transformação do crómio hexavalente para a forma trivalente, ou pela ligação do crómio trivalente a ligantes nas células após assimilação e transformação. O crómio hexavalente tem uma acção corrosiva sobre a pele, membranas mucosas e tracto intestinal. Em trabalhadores expostos a crómio hexavalente já têm sido diagnosticadas úlceras na pele bem como corrosão do septo nasal. Em experiências com animais, têm sido observados efeitos sistémicos após ingestão de elevadas doses de sais de crómio hexavalente. Os danos foram detectados sobretudo nos rins, fígado e medula óssea. É sabido há muitos anos o risco acrescido de cancro em trabalhadores expostos sucessivamente a compostos de crómio. Suspeita-se de um risco acrescido de cancro gastrointestinal por parte desta população. [1]

Aplicações: [16]

- Metalurgia e processos de electrodeposição
- Fabrico de corantes e pinturas
- O dicromato de potássio é usado para a limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas
- É comum o uso do crómio e de alguns de seus óxidos como catalisadores
- A cromita é usada em moldes para o fabrico de ladrilhos
- Usado na curtimenta de couros e preservação de madeiras
- Produção de cintas magnéticas usadas em fitas de cassetes

1.3.1.3. Cobre

Propriedades

O cobre é um dos metais industrialmente mais importantes, sendo que tem uma excelente condutibilidade térmica e eléctrica. Entre as suas propriedades mecânicas destacam-se a sua notável capacidade de deformação e ductibilidade. A maioria dos compostos de cobre apresenta estados de oxidação baixos, sendo o estado mais comum o +2, ainda que existam alguns com estado de oxidação +1. [19] O cobre é removido das águas residuais sob a forma de hidróxido de cobre, sendo que quando em baixas concentrações, precipita preferencialmente a valores de pH entre 7 e 9, como se observa na figura 1.7. [8]

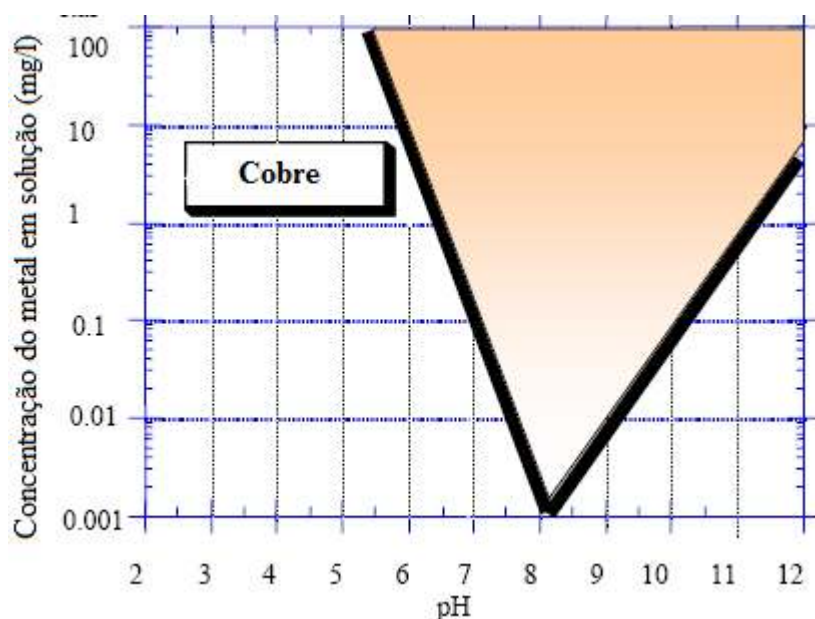


Figura 1.7 – Solubilidade do cobre. [8]

Exposição

O cobre e os seus compostos são bastante comuns no meio ambiente. A exposição ao cobre pode ocorrer através do ar respirado e da ingestão de água e alimentos contaminados. A exposição pode também ocorrer através do contacto da pele com água e solo contaminados e até mesmo com objectos compostos por este elemento. A actividade mineira é uma das maiores fontes de exposição do Homem ao cobre. Grande parte dos compostos de cobre existentes no ar, solo e água encontram-se ligados a outras substâncias, não sendo por isso muito susceptíveis de afectar a saúde do Homem. No entanto, outras formas de cobre que não se encontram ligadas a outras substâncias e que têm a capacidade de se dissolver na água podem apresentar níveis de toxicidade bastante elevados. Os níveis de cobre encontrados em águas naturais são relativamente baixos. No entanto, a água destinada a consumo poderá em certas situações apresentar concentrações elevadas de cobre dissolvido, devido ao uso deste metal nas tubagens de algumas redes de abastecimento de água. [20]

Toxicidade

O cobre é um elemento essencial à saúde humana e o seu consumo deve-se essencialmente à ingestão de água. Contudo, a ingestão de água com níveis excessivos de cobre poderá resultar em problemas para a saúde humana. Os efeitos resultantes são vômitos, diarreia, dores de estômago e náuseas. Em casos mais extremos de intoxicação poderão ocorrer danos no fígado ou poderá ser contraída a doença de Wilson. [20]

Aplicações: [16]

- Material condutor de fios e cabos
- Metalurgia e processos de electrodeposição
- Tubos de condensadores e encanamentos
- Motores eléctricos
- Cunhagem de moedas
- Produtos usados na agricultura
- Purificação da água
- Conservante da madeira

1.3.1.4. Prata

Propriedades

A prata também é um metal que se encontra no estado sólido à temperatura ambiente. Normalmente ocorre em forma compacta como pepitas ou grãos, embora também seja encontrada na forma de agregados fibrosos. Quando recentemente extraída ou polida, a prata apresenta uma cor branco-prata brilhante característica e um brilho metálico. Entretanto, com a exposição ao oxigénio do ar, uma camada preta de óxido de prata forma-se prontamente, escurecendo a sua superfície. Os estados de oxidação mais comuns da prata são o +1 e +2. [19] A prata pode ser removida de uma água residual sob a forma de hidróxido de prata, sendo que um pH elevado, entre 11 e 12, permite uma eficiente precipitação deste composto (figura 1.8). [8]

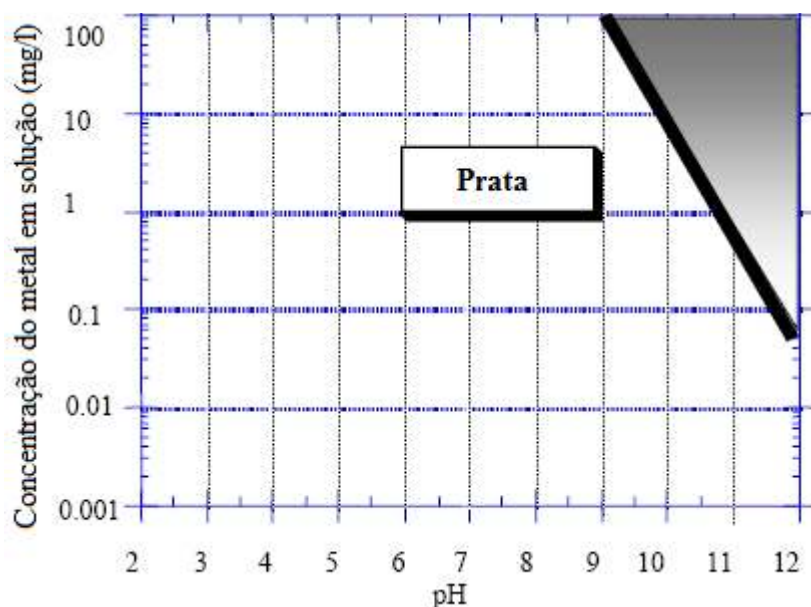


Figura 1.8 – Solubilidade da prata. [8]

Exposição

A grande variedade de aplicações que a prata oferece, permite uma exposição susceptível de ocorrer sob várias formas no ser humano. A ingestão é a principal via de entrada de prata no organismo, sendo que esta se encontra na água e em vários alimentos. Em actividades ocupacionais essencialmente, ocorre também muitas vezes a inalação de fumos compostos por prata, por parte dos trabalhadores. Em várias actividades industriais pode também ocorrer a exposição à prata através do contacto

desta com a pele. A medicina é também uma eventual fonte de exposição à prata já que este metal é usado no fabrico de cateteres e em amálgamas dentárias. [17]

Toxicidade

Os compostos solúveis de prata são mais facilmente absorvidos do que a prata metálica insolúvel e têm assim maior potencial para causar danos no organismo do se humano. Os sintomas de exposição aguda ao nitrato de prata são a diminuição da pressão sanguínea e da respiração, diarreia e irritação do estômago. Os sintomas de exposição prolongada a reduzidas doses de sais de prata são a degeneração do fígado e rins, bem como alterações nas células do sangue. A ingestão ou inalação prolongada de compostos solúveis de prata ou de prata coloidal podem causar argirismo. Os compostos solúveis de prata podem também acumular-se no cérebro e nos músculos. No entanto, não são conhecidos efeitos tóxicos da prata ao nível dos sistemas imunitário, cardiovascular, nervoso nem reprodutor. [17]

Aplicações: [16]

- Processos de electrodeposição
- Fotografia
- Xerografia
- Componentes de pilhas e baterias
- Compostos de cloreto de prata são usados em explosivos
- Fabrico de moedas
- Produção de instrumentos musicais
- Catalisador em indústria química e petrolífera
- Usada em cateteres e amálgamas dentárias

1.3.1.5. Níquel

Propriedades

O níquel é um elemento químico que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido. É um metal de transição de coloração branco prateado, apresenta boa condutividade eléctrica e térmica, é dúctil e maleável apesar de não poder ser laminado nem polido facilmente. Encontra-se em diversos minerais e também já foi diagnosticada a sua presença em meteoritos. É um metal resistente à corrosão, e só pode ser utilizado como revestimento através de processos de electrodeposição. O estado de oxidação mais comum do níquel é +2, mas pode no entanto apresentar outros estados menos comuns. [19] Nas águas, o níquel é removido sob a forma de hidróxido de níquel, sendo que a sua precipitação ocorre preferencialmente a valores de pH entre 9 e 11 (figura 1.9). [8]

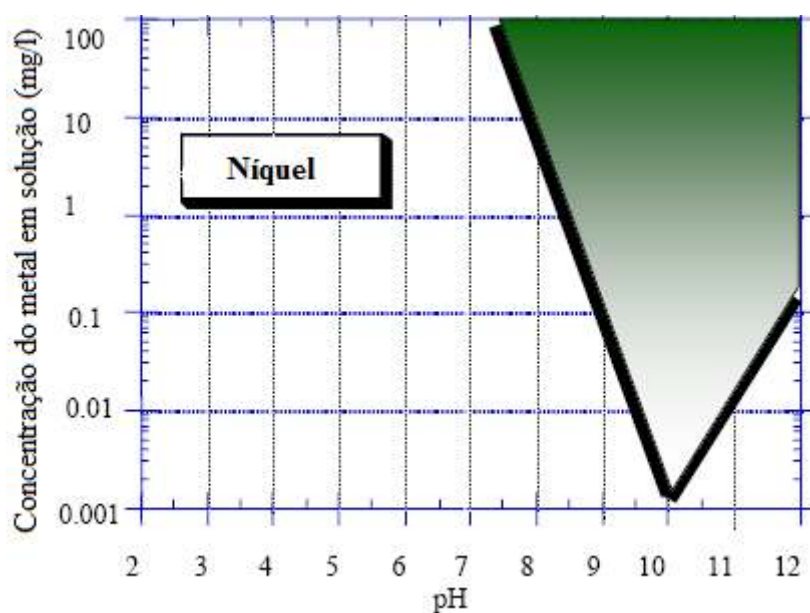


Figura 1.9 – Solubilidade do níquel. [8]

Exposição

Em pequenas quantidades o níquel é um elemento necessário ao organismo do Homem. Apesar de não ser um composto tóxico cumulativo, quando as concentrações de exposição ultrapassam certos limites, este torna-se prejudicial. A exposição ao níquel ocorre através do ar que respiramos, da água ingerida, do fumo dos cigarros, e mesmo em certos alimentos, embora em reduzida concentração [12]. Os sais de níquel são relativamente solúveis, e sua concentração em alimentos e em águas naturais tende a aumentar ao longo do tempo, originando graves contaminações. A poluição do ar por níquel é reduzida e o grau de absorção pulmonar é desconhecido. Em locais de trabalho expostos, as concentrações de níquel no ar podem ser milhares de vezes superiores, e envolvem muitas vezes várias formas tóxicas de níquel. [8]

Toxicidade

Os efeitos corrosivos dos sais de níquel afectam o tracto nasal e gastrointestinal. O efeito local mais importante é a manifestação que ocorre na pele. Estas manifestações ocorrem devido à libertação de níquel de implantes, provavelmente causados pela excreção de níquel no suor. Têm sido observadas manifestações alérgicas no sistema respiratório apesar de o níquel não provocar fibrose pulmonar. Os efeitos sistémicos da exposição ao níquel apenas foram observados em experiências realizadas com animais, sendo que provavelmente não têm significância prática no caso dos humanos. É também conhecido o elevado risco de cancro do pulmão e nos tecidos nasais em trabalhadores de refinarias de níquel, sendo que este facto já foi documentado em vários países. [8]

Aplicações: [12], [16]

- Fabrico de baterias
- Usado para proteger campos magnéticos
- Processos de electrodeposição
- Fabrico de aço inoxidável
- Fabrico de superligas de níquel
- Usado em motores marítimos
- Indústria química
- Catalisador da hidrogenação de óleos vegetais
- Usado na pigmentação de vidro e cerâmica

1.3.2. Cianeto

Propriedades

O cianeto é um composto químico formado por dois átomos, um de carbono e um azoto, ligados entre si através de uma ligação tripla. É altamente reactivo, sendo que representa um veneno celular realmente eficaz. Normalmente é encontrado ligado a outros químicos formando compostos como o cianeto de hidrogénio, cianeto de sódio, cianeto de potássio, ácido cianídrico e também complexos metálicos. [9]

A eliminação de cianetos de uma água pode ser executada por oxidação. O processo consiste numa pré-oxidação, através da adição de um agente oxidante, nomeadamente o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que elimina cianetos livres e destrói grande parte dos complexos cianetados. O processo segue de uma nova oxidação a baixo valor de pH (entre 5 e 6), aplicando radiação ultravioleta sobre o efluente. O efluente circula em circuito fechado por lâmpadas que emitem radiação UV e que destroem por completo os cianetos em solução. [7]

Exposição

O cianeto e os seus compostos podem contaminar o ar, a água e o solo tanto por processos naturais como através de actividades industriais. A fonte de exposição mais comum das pessoas aos compostos cianetados é através do fumo dos cigarros. Os seres humanos podem ser expostos diariamente a reduzidas doses de cianeto através da ingestão de água e alimentos contaminados, inalação de ar contaminado, ou mesmo pelo contacto com a pele. [9]

Toxicidade

No meio ambiente, a exposição a doses de cianeto que possam provocar danos letais no organismo é altamente improvável. A severidade dos danos causados pela exposição a cianeto depende em parte do tipo de composto. A exposição a níveis elevados de cianetos, durante curtos períodos de tempo pode provocar lesões graves no cérebro e coração, podendo levar a situação de coma e até mesmo à morte. A exposição de forma prolongada ao cianeto e aos seus compostos provoca dores no peito, dificuldades de respiração, vómitos, dores de cabeça e pode também afectar a glândula tiróide. Em caso de envenenamento por cianeto, os sintomas manifestam-se rapidamente, sob a forma de convulsões e perda de consciência. A assimilação de cianeto no organismo é mais lenta quando em contacto com a pele, do que quando ingerido ou respirado. [9]

Aplicações: [9]

- Processos de electrodeposição
- Metalurgia
- Produção de químicos orgânicos
- Fotografia
- Manufatura de plásticos
- Usado em insecticidas
- Usado na medicina

1.4. Funcionamento da ETAR

Tendo em vista uma maior eficiência no tratamento dos efluentes, a TAP optou por realizar os tratamentos em sistema fechado, normalmente designado por “Batch”. A ETAR apresenta 3 linhas de tratamento distintas, conforme o tipo de efluente a tratar. Em termos de contaminantes a tratar, os efluentes têm a seguinte constituição: [7]

- Efluente ácido/alcalino: níquel.
- Efluente crómico: crómio.
- Efluente cianetado: cádmio, cobre, prata, níquel e cianetos.

As 3 linhas de tratamento da ETAR foram concebidas de acordo com a constituição dos efluentes, de modo a garantir um tratamento o mais eficaz possível. [7]

Os tratamentos dos efluentes crómico e ácido/alcalino são executados pelo método físico-químico, método este que aliado ao sistema de “Batch” permite um controlo efectivo de cada um dos tratamentos. [7]

O tratamento do efluente cianetado é efectuado por oxidação através de radiação ultravioleta e água oxigenada, para eliminação dos cianetos, seguido de um método físico-químico, para remoção dos metais. [7]

Quanto à frequência de rejeição dos efluentes, esta é bastante variável, sendo que num dia de trabalho da ETAR podem ser efectuados 2 ou mais tratamentos da mesma linha de efluente, no entanto, em certas semanas poderá não haver sequer qualquer tratamento para determinada linha de efluente. [7]

A capacidade de armazenamento para cada um dos efluentes é a seguinte: [7]

- Efluente cianetado: 8,4m³
- Efluente crómico: 24m³
- Efluente ácido/alcalino: 45,6m³

Em anexo, é apresentado um diagrama linear da ETAR da TAP (figura A1), onde estão identificados os circuitos dos vários efluentes ao longo do seu tratamento, bem como as adições dos vários reagentes usados.

Segundo a memória descritiva da ETAR, o equipamento proporciona um efluente tratado com os teores máximos indicados no quadro 1.3.

Quadro 1.3 – Valores esperados na ETAR da TAP. [7]

Parâmetros	Expressão dos resultados	Valor
pH	Escala Sorensen	6 – 9
SST	mg/l	40
CQO	mg O ₂ /l	120
Cianetos totais	mg/l	0,3
Cianetos livres	mg/l	0,1
Cádmio	mg/l	< 0,1
Crómio VI	mg/l	0,05
Crómio total	mg/l	0,2
Cobre	mg/l	0,2
Níquel	mg/l	0,2
Prata	mg/l	0,05

1.4.1. Tratamento do efluente ácido/alcalino

Para o tratamento deste efluente é necessário proceder-se à eliminação dos hidróxidos que serão formados após a elevação do pH da solução a valores entre 10 e 12. Esta elevação é realizada em módulo próprio. [7]

A razão do valor relativamente alto de pH deve-se ao facto de que nestas condições se podem precipitar facilmente os sais metálicos e os produtos em suspensão. Procede-se de seguida a uma floculação, uma decantação e, por fim, a uma correcção final de pH do efluente de modo a que a descarga se processe aos valores legais. [7]

A figura 1.10 ilustra as várias etapas do tratamento, identificando as adições de reagentes e todo o percurso da fase líquida e da fase sólida resultante.

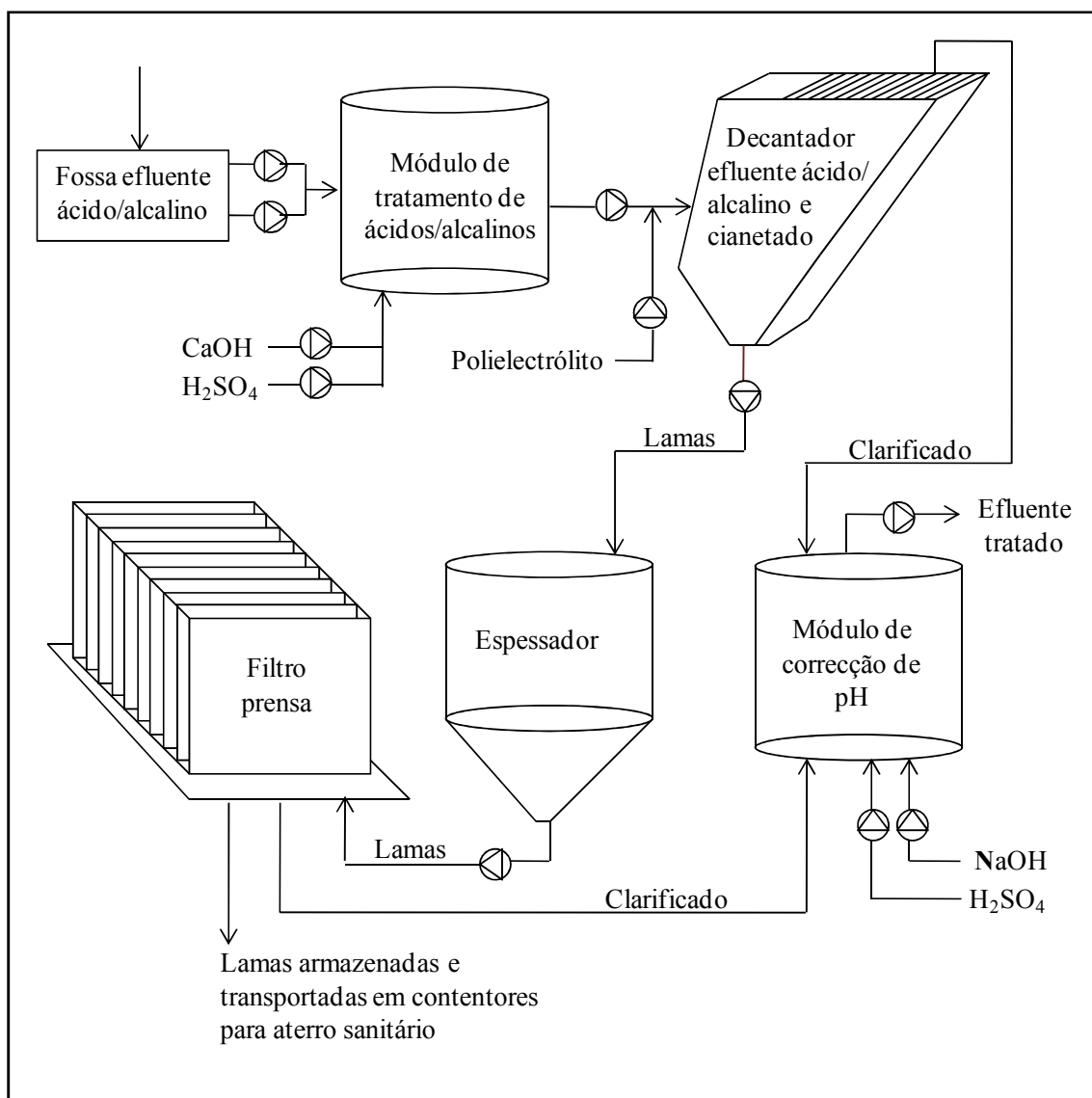


Figura 1.10 – Diagrama do tratamento do efluente ácido/alcalino.

Modo operatório para o tratamento do efluente ácido/alcalino:

A recepção e o armazenamento do efluente são feitos num tanque a baixo nível, construído em betão, revestido a fibra de vidro e resina Derakane 411/45. O volume deste tanque é de aproximadamente 45m³. [7]

A recolha e o envio do efluente para o módulo de tratamento são feitos através de duas bombas pneumáticas comandadas por dois níveis de 3 pontos, estando um colocado no tanque de armazenamento e outro colocado no módulo de tratamento. [7]

O conjunto de bombagem é comandado a partir do quadro de controlo, com botão selector de duas posições (ON/OFF). [7]

O volume a tratar em “Batch” é de aproximadamente 2m³. [7]

A sequência do tratamento é a seguinte:

➤ **Enchimento**

Enchimento do módulo com o efluente a tratar. O tempo para esta operação, a uma pressão de 2 bar, é de aproximadamente 10 minutos. [7]

O arranque e paragem das bombas faz-se segundo a informação de nível, quer do tanque de recepção e armazenamento, quer do módulo de tratamento. [7]

➤ **Homogeneização**

Após o enchimento, inicia-se a agitação do efluente para homogeneização, demorando esta fase cerca de 3 minutos. [7]

➤ **Formação de hidróxidos metálicos**

Após a fase anterior, inicia-se o processamento de medição do pH da água residual, a qual determina qual o reagente a introduzir, hidróxido de cálcio no caso do valor de pH ser inferior a 10 ou ácido sulfúrico a 30% no caso de o pH ser superior a 12. [7]

As injeções dos reagentes são realizadas por comando do autómato e ao ritmo de uma injeção de 10 segundos em cada 25 segundos. [7]

A quantidade de reagente a injectar pode ser regulada através de válvulas de regulação manual instaladas na tubagem de retorno e na tubagem de envio ao módulo de tratamento e/ou também fazendo variar a pressão de funcionamento da bomba pneumática. [7]

➤ **Estabilização da reacção**

Terminada a formação dos hidróxidos metálicos, por ordem do autómato, o agitador mantém-se à mesma velocidade de rotação com o intuito de estabilizar o efluente. No caso de as sondas de pH notarem alguma variação neste, o processo volta à fase anterior. Caso contrário, passados aproximadamente 3 a 5 minutos, o sistema passa à fase da floculação. [7]

➤ **Floculação**

Por ordem do autómato, a velocidade de agitação inicial é diminuída para valores da ordem das 90rpm. Dá-se então a injeção de polielectrólito que é misturado com o efluente na tubagem de saída, onde ao mesmo tempo este é bombeado para o decantador. [7]

➤ **Decantação**

Após a estabilização da reacção, o autómato dá a indicação para a injeção de polielectrólito e accionamento da bomba pneumática para descarga directa do efluente para o decantador. Esta fase demora cerca de 20 minutos. [7]

Os sólidos formados na floculação sedimentam no fundo do decantador, enquanto que o clarificado é direccionado para as caleiras de recolha. [7]

➤ **Correcção final do pH**

Após decantação, o clarificado segue, por diferença de nível, para um módulo onde se reúne com os restantes efluentes, procedendo-se à correcção do pH através da injeção

de hidróxido de sódio caso o pH seja inferior a 6, ou ácido sulfúrico a 30% caso o pH seja superior a 9. [7]

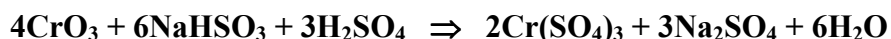
1.4.2. Tratamento do efluente crómico

O tratamento das águas procedentes de um processo crómico não pode ser apenas uma neutralização. Deverá, em primeiro lugar, ser reduzido o crómio hexavalente que contenha, para passar, antes da descarga definitiva, a uma neutralização ao pH requerido pela lei. Esta água contém crómio hexavalente e os respectivos sais, os quais são extremamente tóxicos. [7]

O tratamento consiste na redução do crómio hexavalente a crómio trivalente, cujos compostos são solúveis, embora continuem a ser nocivos. A remoção da toxicidade realiza-se no depósito de neutralização com a formação de hidróxido de crómio insolúvel. [7]

A redução obtém-se regulando o pH do efluente para um valor aproximado de 2,5, adicionando ácido sulfúrico a 30%. [7]

Nestas condições, a adição de um reagente como o bissulfito sódico (NaHSO_3), permite a redução de crómio hexavalente a crómio trivalente, segundo a seguinte reacção: [7]



Este tratamento não elimina totalmente o potencial tóxico desta água, já que é necessário, em fases posteriores, efectuar a precipitação do crómio na forma de hidróxido insolúvel, o que é conseguido a um pH mais elevado. [7]

A reacção anteriormente indicada é controlada através de um eléctrodo de platina submerso, cuja função é controlar o potencial Redox da solução. [7]

A adição de bissulfito sódico a uma água que contenha crómio, a um pH de 2,5 reduz o potencial de oxidação-redução duma solução de, aproximadamente, 500mV para cerca de 200mV. [7]

Estes valores são influenciados pelo pH da solução, e quanto mais alto for o pH mais lenta se torna a redução, mesmo com uma adição elevada de reagente. A pH baixo verifica-se exactamente o contrário, ou seja, com uma pequena injeção de reagente a reacção é muito rápida. [7]

Dado que esta reacção requer um determinado tempo para se completar, o efluente a tratar deve permanecer no depósito pelo menos 3 minutos antes de passar ao tratamento seguinte. [7]

Após esta etapa, procede-se à alcalinização do meio para formação dos hidróxidos metálicos, floculação, decantação, e, finalmente, correcção final de pH. [7]

A figura 1.11 ilustra as várias etapas do tratamento, identificando as adições de reagentes e todo o percurso da fase líquida e sólida do efluente.

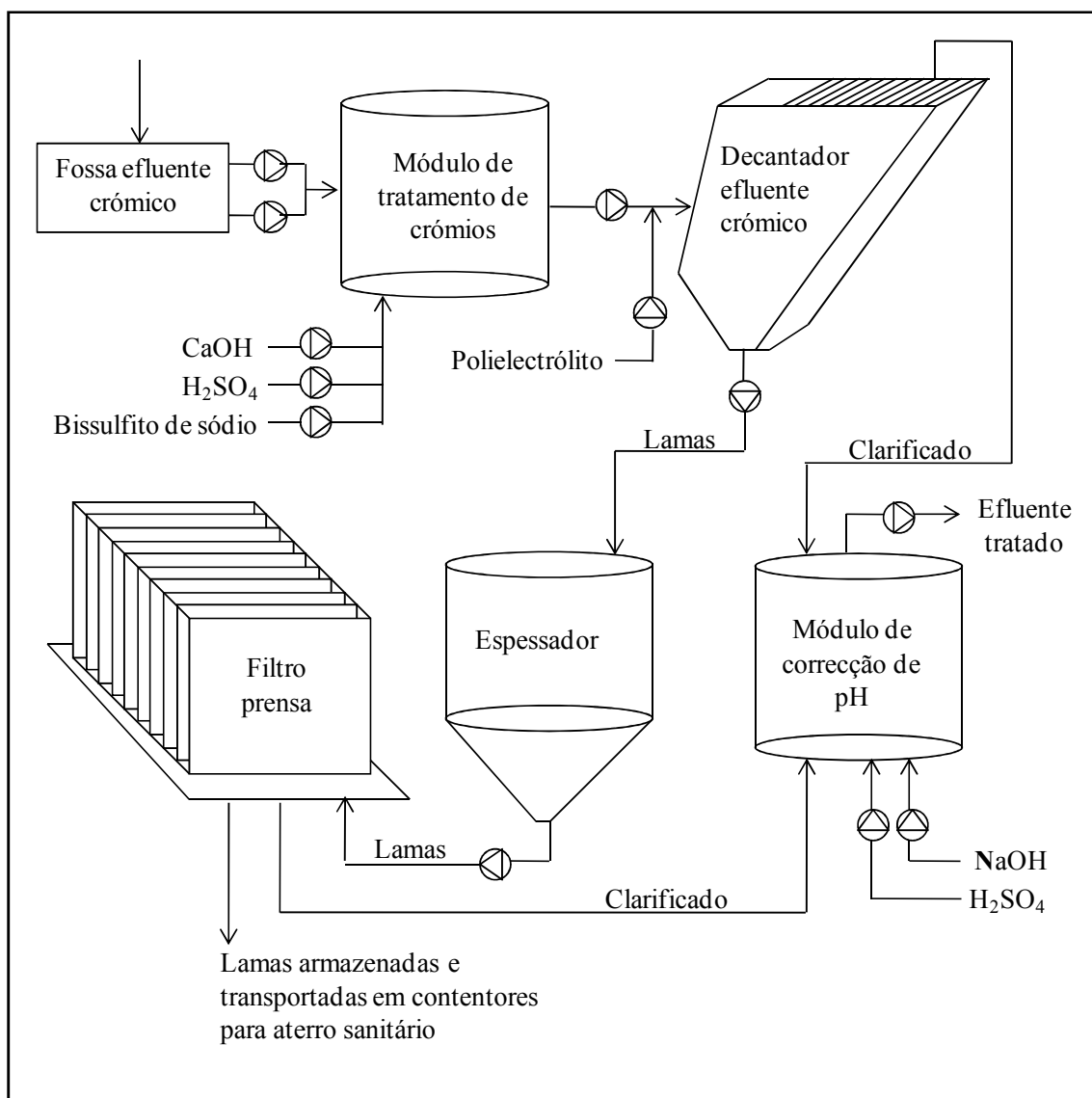


Figura 1.11 – Diagrama do tratamento do efluente crômico.

Modo operativo para o tratamento do efluente crômico:

A recepção e o armazenamento do efluente são feitos num tanque a baixo nível, construído em betão, revestido a fibra de vidro e resina Derakane 411/45. O volume deste tanque é de aproximadamente 24m³. [7]

A recolha e o envio do efluente para o módulo de tratamento são feitos através de duas bombas pneumáticas comandadas por dois níveis de 3 pontos, estando um colocado no tanque de armazenamento e outro colocado no módulo de tratamento. [7]

O conjunto de bombagem é comandado a partir do quadro de controlo, com botão selector de duas posições (ON/OFF). [7]

O volume a tratar em “Batch” é de aproximadamente 2m³. [7]

A sequência do tratamento é a seguinte:

➤ **Enchimento**

Enchimento do módulo com o efluente a tratar. O tempo para esta operação, a uma pressão de 2 bar, é de aproximadamente 10 minutos. [7]

O arranque e paragem das bombas faz-se segundo a informação de nível, quer do tanque de recepção e armazenamento, quer do módulo de tratamento. [7]

➤ **Homogeneização**

Após o enchimento, inicia-se a agitação do efluente para homogeneização, demorando esta fase cerca de 3 minutos. [7]

➤ **Redução do crómio hexavalente**

Após o enchimento, o processamento da leitura do pH e Rh, determinam os reagentes a introduzir e as suas quantidades. [7]

O primeiro parâmetro a ser corrigido, caso seja necessário, é o pH, que se deve situar num valor inferior a 2,5, por adição de ácido sulfúrico a 30%. [7]

O segundo parâmetro determina a redução do crómio hexavalente a trivalente com adição de bissulfito de sódio até um valor de potencial inferior a 250mV. As injeções de reagentes são realizadas por indicação do autómato ao ritmo de 10 segundos em cada 25 segundos. [7]

A quantidade de reagentes a injectar poderá ser regulada através de válvulas de regulação manual instaladas na tubagem de retorno e na tubagem de envio ao módulo de tratamento e/ou também fazendo variar a pressão de funcionamento da bomba pneumática. [7]

Depois de o crómio estar totalmente reduzido passa-se à fase de formação de hidróxidos metálicos. [7]

➤ **Formação de Hidróxidos Metálicos**

Após a fase anterior, inicia-se novo processo de medição do pH, o qual determina qual o reagente a introduzir, hidróxido de cálcio no caso de o pH ser inferior a 8 ou ácido sulfúrico a 30% no caso de o pH ser superior a 8,5. [7]

As injeções de reagentes são realizadas por indicação do autómato ao ritmo de 10 segundos em cada 25 segundos. [7]

A quantidade de reagentes a injectar poderá ser alterada através de válvulas de regulação manual instaladas na tubagem de retorno e na tubagem de envio ao módulo de tratamento e/ou também fazendo variar a pressão de funcionamento da bomba pneumática. [7]

➤ **Estabilização da Reacção**

Terminada a formação dos hidróxidos metálicos, por ordem do autómato, o agitador mantém-se à mesma velocidade de rotação com o intuito de estabilizar o efluente. No caso de as sondas de pH notarem alguma variação neste, o processo volta à fase anterior. Caso contrário, passados aproximadamente 3 a 5 minutos, o sistema passa à fase da floculação. [7]

➤ **Floculação**

Por ordem do automático, a velocidade de agitação inicial é diminuída para valores da ordem das 90rpm. Dá-se então a injeção de polielectrólito que é misturado com o efluente na tubagem de saída, onde ao mesmo tempo este é bombeado para o decantador. [7]

➤ **Decantação**

Após a estabilização da reacção, o automático dá a indicação para a injeção de polielectrólito e accionamento da bomba pneumática para descarga directa do efluente para o decantador. Esta fase demora cerca de 20 minutos. [7]

Os sólidos formados na floculação sedimentam no fundo do decantador, enquanto que o clarificado é direccionado para as caleiras de recolha. [7]

➤ **Correcção final do pH**

Após decantação, o clarificado segue, por diferença de nível, para um módulo onde se reúne com os restantes efluentes, procedendo-se à correcção do pH através da injeção de hidróxido de sódio caso o pH seja inferior a 6, ou ácido sulfúrico a 30% caso o pH seja superior a 9. [7]

1.4.3. Tratamento do efluente cianetado

O tratamento das águas procedentes de um processo em que foram utilizados cianetos não pode ser somente a sua neutralização. Em primeiro lugar, tem que se proceder à oxidação dos cianetos. [7]

Esta oxidação ocorre por radiação de ultravioletas após adição de um agente oxidante, a água oxigenada, que elimina os cianetos e decompõe os cianatos. As etapas do tratamento estão descritas no quadro 1.4. [7]

Quadro 1.4 – Etapas do processo de oxidação de cianetos. [7]

Passo	Tratamento	Cianetos totais (mg/l)
0	Efluente inicial	5900-6700
1	Efluente homogeneizado	5900-6700
2	Arrefecimento/aquecimento	5300-6000
3	Pré-oxidação	510-783
4	Oxidação parcial por UV	0,5-1

Os valores foram obtidos a partir de resultados experimentais de testes elaborados pelo fabricante do sistema de lâmpadas UV. [7]

As águas sujeitas a tratamento na linha de cianetos têm duas origens distintas: [7]

- Banho removedor múltiplo de metais
- Águas correntes e/ou banhos de desengorduramento
- Banho removedor múltiplo de metais

Os banhos de remoção de revestimentos metálicos (prata, níquel/cádmio) existentes na oficina de tratamentos electrolíticos são banhos com uma vida útil limitada, sendo

rejeitados de, aproximadamente, 90 em 90 dias, e que têm na sua composição elevados teores de cianetos. [7]

No fim de vida, estes banhos são encaminhados por acção de bomba para tanques de armazenamento próprios, onde aguardam para destruição electrolítica de cianetos e recuperação electrolítica de metais. Os banhos são introduzidos num tanque que forma, com uma célula electrolítica (figura 1.12), um circuito fechado de tratamento, onde sofrem passagem contínua e recirculada até que os teores de cianeto sejam substancialmente reduzidos. Durante o processo de destruição electrolítica os cianetos livres e complexos são destruídos nos ânodos, com formação de dióxido de carbono e azoto, ao mesmo tempo que nos cátodos se dá a deposição dos metais existentes, prata ou cádmio (o níquel não deposita em meio alcalino pelo que não é removido neste processo de tratamento). [7]

Quadro 1.5 - Teores médios quantitativos e qualitativos do banho. [7]

Parâmetros de qualidade do efluente	Caracterização Qualitativa do Banho	
	Banho no momento da rejeição	Banho após passagem em célula electrolítica
Cianeto	70000ppm	1000ppm
Níquel	2000ppm	3000ppm*
Cádmio	300ppm	20ppm

* O aumento deve-se à diminuição do volume por evaporação.



Figura 1.12 – Célula electrolítica.

Ao atingir valores substancialmente mais baixos, o processo electrolítico é finalizado e o efluente resultante é introduzido no sistema de tratamento de águas residuais contendo cianetos. [7]

Para a realização desta trasfega, o tanque de alimentação da célula electrolítica é dotado de uma bomba pneumática, que no entanto permaneceu avariada durante todo o período de estudo e caracterização da ETAR. Assim, a incorporação do banho removedor múltiplo de metais tem vindo a ser realizada manualmente. O banho é então distribuído em barris que são encaminhados para próximo do módulo de pré-tratamento de cianetos, sendo adicionados manualmente cerca de 50 litros do banho na fase inicial de cada tratamento referente à linha de cianetos. [7]

➤ Águas correntes e/ou banhos de desengorduramento

Este fluxo diz respeito a águas correntes provenientes das lavagens de peças após o tratamento em banhos cianetados. São águas saturadas, em especial de desengordurantes electrolíticos, com frequência de rejeição esporádica e não determinada. Estas águas, quando rejeitadas, chegam por gravidade à fossa de águas cianetadas da ETAR. [7]

A figura 1.13 ilustra as várias etapas do tratamento, identificando as adições de reagentes e todo o percurso da fase líquida e sólida do efluente.

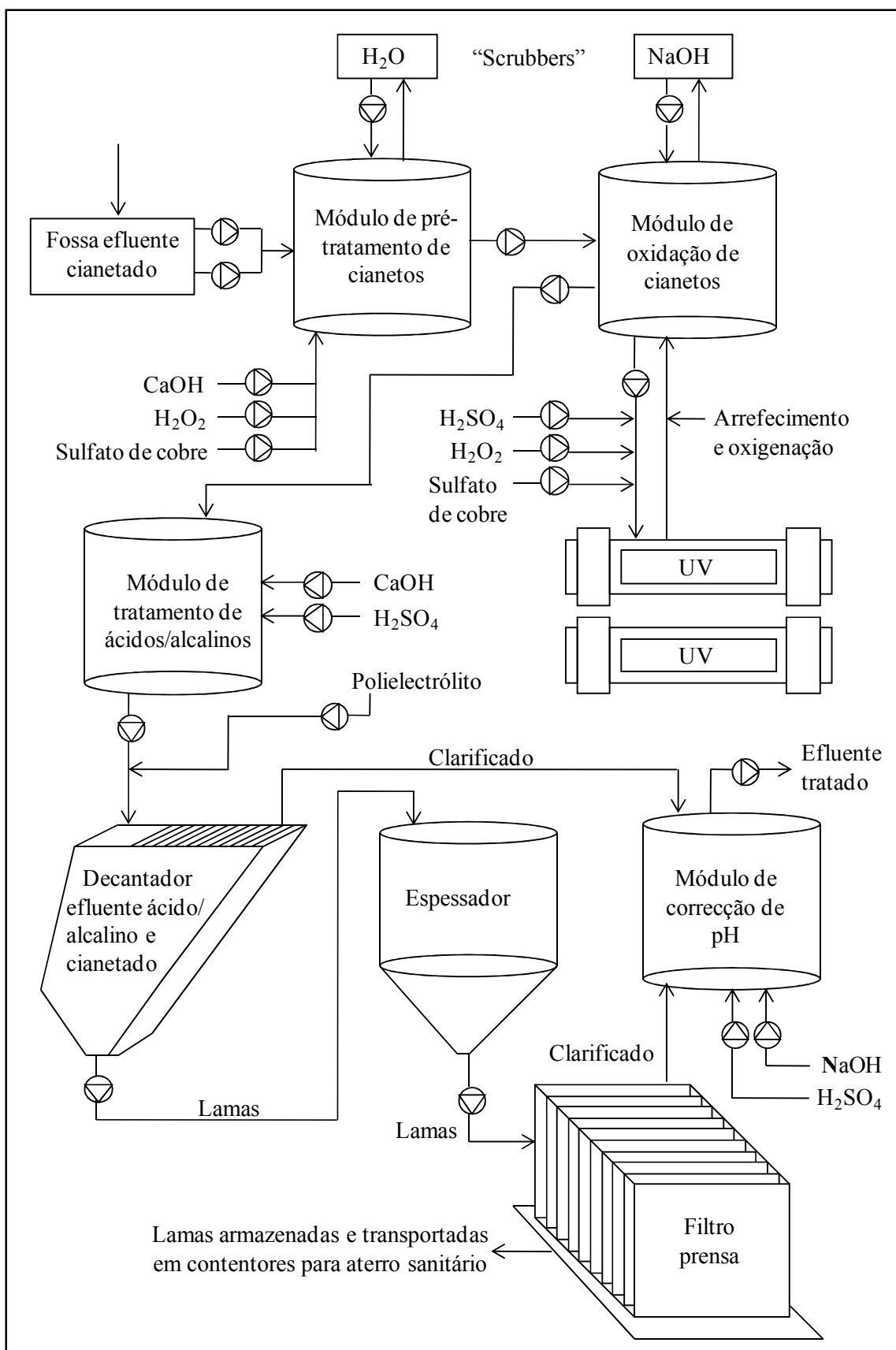


Figura 1.13 – Diagrama do tratamento do efluente cianetado.

Modo operatório para o tratamento do efluente cianetado:

A recepção e o armazenamento do efluente são feitos num tanque a baixo nível, construído em betão, revestido a fibra de vidro e resina Derakane 411/45. O volume deste tanque é de aproximadamente 8m³. [7]

A recolha e o envio do efluente para o módulo de tratamento são feitos através de duas bombas pneumáticas comandadas por dois níveis de 3 pontos, estando um colocado no tanque de armazenamento e outro colocado no módulo de pré-tratamento. [7]

O conjunto de bombagem é comandado a partir do quadro de controlo, com botão selector de duas posições (ON/OFF). [7]

O volume a tratar em “Batch” é de aproximadamente 2m³. [7]

A sequência do tratamento é a seguinte:

➤ Enchimento

Enchimento do módulo com o efluente a tratar. O tempo para esta operação, a uma pressão de 2 bar, é de aproximadamente 15 minutos. [7]

O arranque e paragem das bombas faz-se segundo a informação de nível, quer do tanque de recepção e armazenamento, quer do módulo de tratamento. [7]

Em caso de existir banho removedor múltiplo de metais para tratar, este é adicionado manualmente no módulo de pré-tratamento (cerca de 50 litros). [7]

➤ Pré-tratamento

➤ Aquecimento

Após o módulo de pré-tratamento estar cheio, o agitador começa a trabalhar e arranca a fase de aquecimento até o efluente atingir a temperatura de cerca de 43°C, através de nove resistências de aquecimento, com agitação constante. [7]

➤ Eliminação de Cianetos livres

Após se atingir a temperatura ideal, inicia-se a regulação de pH através da injeção de hidróxido de sódio até um valor pré-programado de, aproximadamente, 11. [7]

Atingindo o pH pretendido, procede-se à injeção do reagente oxidante, que neste caso é o peróxido de hidrogénio a 50%, conciliado com o catalisador, que é o sulfato de cobre. A homogeneização do meio é garantida pela introdução de ar comprimido através de um anel existente no fundo do tanque. [7]

Depois de adicionados os reagentes, a eliminação dos cianetos livres conduz à libertação de amoníaco, o qual é lavado num “scrubber” de água. Essa água de lavagem irá posteriormente ser reaproveitada para arrefecimento do módulo de oxidação de cianetos. [7]

A temperatura é um aspecto essencial neste processo, pois caso a solução não fosse aquecida, o amoníaco não se libertaria, prejudicando posteriormente a precipitação dos metais. [7]

➤ **Destruição dos complexos cianetados**

Finalizada a etapa anterior, o efluente é automaticamente encaminhado para os reactores de UV. [7]

Durante o percurso e antes de entrar nos reactores de UV, são injectados peróxido de hidrogénio a 50%, sulfato de cobre como catalisador e ácido sulfúrico a 30%, para normalização do pH a um valor aproximadamente de 5 a 6, para que a oxidação por ultravioleta se processe de forma eficiente e controlada. [7]

Nesta fase, o efluente circula em circuito fechado entre o módulo de oxidação de cianetos e o reactor de UV durante cerca de 6 horas. Cada passagem do efluente pelo reactor de UV é rápida sendo o tempo de passagem cerca de 44 segundos. O efluente que sai do reactor UV para o módulo sofre continuamente uma contra corrente de ar fresco para arrefecimento e oxigenação. [7]

Efectuando-se o tratamento em meio ácido e existindo a probabilidade de libertação de ácido cianídrico, todos os gases libertados nesta fase são lavados em contra corrente com uma solução alcalina de hidróxido de sódio existente num “scrubber” situado acima do módulo. [7]

Sendo este processo oxidativo naturalmente exotérmico e como as lâmpadas de UV têm que ser mantidas abaixo de 60°C, a temperatura é mantida a 50°C utilizando uma serpentina de arrefecimento com água proveniente do “scrubber” de limpeza dos gases. Para segurança do sistema, os reactores possuem sondas de temperatura e caudal que interrompem o processo em caso de sobreaquecimento ou falta de caudal, condições que poderiam conduzir ao rebentamento das lâmpadas com consequente rotura dos reactores. [7]

O efluente saído dos reactores entrará num tanque de armazenamento e expansão, através de bicos aspersores de volume aproximado de 2m³. [7]

Dentro do módulo de oxidação de cianetos existe insuflação de ar que serve para oxigenação e agitação do efluente. [7]

Este processo decorre tantas vezes quantas forem necessárias para a completa eliminação dos complexos cianetados. [7]

➤ **Formação de hidróxidos metálicos**

No final, e ainda dentro do tanque de expansão, o pH da solução já liberta de cianetos é regulado para valores de cerca de 9, de modo a destruir o excesso de peróxido de hidrogénio, através da injeção de NaOH. Se esse excesso de peróxido de hidrogénio não fosse eliminado, iria interferir no processo de decantação, causando a flotação das lamas. [7]

De seguida, o efluente é enviado ao módulo de tratamento de efluentes ácidos/alcalinos, onde é adicionado hidróxido de cálcio de modo a subir o pH até valor entre 10 e 12 para precipitação dos metais. [7]

As injeções de reagentes são realizadas por indicação do autómato ao ritmo de 10 segundos em cada 25 segundos. [7]

A quantidade de reagentes a injectar poderá ser regulada através de válvulas de regulação manual instaladas na tubagem de retorno e na tubagem de envio ao módulo de tratamento e/ou também fazendo variar a pressão de funcionamento da bomba pneumática. [7]

➤ **Estabilização da Reacção**

Terminada a formação dos hidróxidos metálicos, por ordem do autómato, o agitador mantém-se à mesma velocidade de rotação com o intuito de estabilizar o efluente. No caso de as sondas de pH notarem alguma variação neste, o processo volta à fase anterior. Caso contrário, passados aproximadamente 3 a 5 minutos, o sistema passa à fase da floculação. [7]

➤ **Floculação**

Por ordem do autómato, a velocidade de agitação inicial é diminuída para valores da ordem das 90rpm. Dá-se então a injeção de polielectrólito que é misturado com o efluente na tubagem de saída, onde ao mesmo tempo este é bombeado para o decantador. [7]

➤ **Decantação**

Após a estabilização da reacção, o autómato dá a indicação para a injeção de polielectrólito e accionamento da bomba pneumática para descarga directa do efluente no decantador. Esta fase demora cerca de 20 minutos. [7]

Os sólidos formados na floculação sedimentam no fundo do decantador, enquanto que o clarificado é direccionado para as caleiras de recolha. [7]

➤ **Correcção final do pH**

Após decantação, o clarificado segue, por diferença de nível, para um módulo onde se reúne com os restantes efluentes, procedendo-se à correcção do pH através da injeção de hidróxido de sódio caso o pH seja inferior a 6, ou ácido sulfúrico a 30% caso o pH seja superior a 9. [7]

1.4.4. Etapas comuns às 3 linhas de tratamento

Apesar das diferenças na qualidade dos vários efluentes e nos seus processos de tratamento, todos eles têm na fase final do seu tratamento etapas em comum, no que diz respeito à formação e remoção de lamas metálicas. A formação e a remoção dessas lamas são realizadas através de processos químicos, físicos e mecânicos, pelo que a determinada fase do processo, as lamas provenientes das 3 linhas de tratamento são processadas em conjunto. As etapas comuns são a seguir descritas com maior pormenor. [7]

1.4.4.1. Floculação

A floculação consiste na adição de polielectrólito à solução com metais precipitados. Tem por objectivo garantir que a velocidade ascensional da água seja inferior à velocidade de sedimentação dos flóculos, mediante a formação de flocos de maior tamanho e peso. [7]

O polielectrólito utilizado nos tratamentos da ETAR é da marca Betzdearborn, AE1125. [7]

A adição de polielectrólito dá-se simultaneamente com a descarga do efluente para o decantador, sendo este injectado na tubagem de saída dos módulos de reacção para os decantadores. [7]

O caudal de polielectrólito bombeado é regulado manualmente através de uma válvula. Esta regulação é efectuada sempre que se observa que o efluente descarregado no decantador não apresenta flocos suficientemente grandes para garantir a sua sedimentação. [7]

A descarga do efluente para o decantador é realizada através de bomba pneumática. [7]

1.4.4.2. Decantação

A decantação consegue-se fazendo circular o fluido por um decantador de lamelas que garante uma velocidade ascensional inferior à velocidade de sedimentação dos flocos, originando a deposição de lamas no fundo do decantador (figura 1.14). [7]

Para evitar as redissoluções de hidróxidos já formados, foi preconizada a utilização de dois decantadores independentes, de acordo com as características dos hidróxidos formados. [7]

Assim, um dos decantadores serve apenas a linha de tratamento dos efluentes contendo crómio, que regista valores de pH entre 8,0 e 8,5, enquanto o outro decantador serve as linhas de tratamento dos efluentes ácidos/alcalinos e do cianetado, onde os valores de pH variam entre 10 e 12. [7]

Apesar dos volumes de efluente tratados em “Batch” serem de 2m^3 , cada um dos decantadores tem um volume de aproximadamente 3m^3 . [7]

Após um determinado número de tratamentos, as lamas acumuladas no fundo dos decantadores são enviadas ao espessador mediante duas bombas pneumáticas de dupla membrana. [7]



Figura 1.14 – Decantador lamelar.

1.4.4.3. Espessamento

Após vários tratamentos que conduzem à acumulação de lamas no fundo dos decantadores, estas necessitam de ser removidas para espessamento. [7]

O espessamento de lamas e a sua desidratação parcial consegue-se fazendo passar as lamas para um espessador onde permanecem durante um maior tempo, originando-se consequentemente o seu espessamento, antes da filtração. [7]

O espessador tem forma cilíndrica com campânula tranquilizadora e fundo em forma tronco-cónica, tendo um volume total de 3m^3 . [7]

Após o espessamento, as lamas são enviadas para o filtro-prensa através de uma bomba pneumática de dupla membrana. [7]

1.4.4.4. Filtração

As lamas procedentes do espessador contêm uma elevada percentagem de humidade, pelo qual só seriam transportáveis através de um camião cisterna. Com o objectivo de proceder à sua desidratação, as lamas são submetidas a filtração e compactação num filtro-prensa (figura 1.15). [7]

O filtro-prensa é constituído por 15 placas filtrantes e 16 câmaras filtrantes, sendo que a pasta formada em dada câmara possui uma espessura de 30mm. Cada placa está equipada com um dreno, de modo a possibilitar a saída do clarificado filtrado, que é encaminhado por gravidade directamente para o módulo de correcção do pH. [7]

Este filtro-prensa fornece uma compactação de aproximadamente 30%. A pasta obtida é depois armazenada e transportada em contentores, para deposição final num aterro sanitário de resíduos perigosos situado em Espanha. [7]



Figura 1.15 – Filtro-prensa.

1.4.4.5. Correção final do pH

Após a remoção da fase sólida dos vários efluentes, que numa primeira fase fica retida nos decantadores lamelares e numa segunda fase no filtro-prensa, os respectivos clarificados são encaminhados por diferença de nível para o módulo de correcção final de pH. [7]

Para controlo deste tratamento, o módulo possui um agitador de alta rotação, que funciona a cerca de 1200rpm, e um eléctrodo medidor de pH. O módulo tem um volume de aproximadamente 3m^3 . [7]

As introduções dos reagentes fazem-se de forma manual ou automática, conforme selecção realizada no quadro eléctrico. As bombas de reagentes funcionam de acordo com a indicação do aparelho de pH, quando seleccionado o modo automático, sendo as

injecções de 10 segundos em cada 25 segundos. As bombas injectam hidróxido de sódio no caso de o pH ser inferior a 6 ou ácido sulfúrico a 30% no caso de o pH ser superior a 9. [7]

A quantidade de reagentes a injectar é regulada através de válvulas de regulação manual instaladas na tubagem de retorno e na tubagem de envio ao módulo de correcção e/ou também fazendo variar a pressão de funcionamento da bomba pneumática. [7]

Após a correcção do pH, o efluente final é descarregado para uma caixa sifonada com ligação ao colector de esgoto principal da TAP. [7]

1.4.4.6. Filtração final do efluente

O sistema compreende ainda, a jusante do módulo de correcção de pH e da caixa sifonada, dois filtros, um de sílex-antracite e outro de carvão activado, mas que não são habitualmente usados, por opção da TAP. [7]

1.5. Valores limite de emissão

O quadro 1.6 apresenta os valores limite de emissão na descarga de águas residuais, segundo o Anexo XVIII do decreto-lei nº236/98 bem como o Edital CML 156/91, para os parâmetros analisados na água em estudo. De realçar que a TAP é obrigada a cumprir os valores impostos no Edital CML 196/51, visto que descarrega o seu efluente no colector municipal. Para efeitos comparativos é também feita a discussão dos resultados relativamente aos limites de emissão impostos pelo DL 236/98.

Quadro 1.6 – Valores limite dos parâmetros em estudo. Adaptado de [10]

Parâmetro	Expressão dos resultados	Valor limite DL 236/98	Valor limite Edital CML 156/91
pH	Escala de Sorensen	6-9	5,5-9,5
SST	mg/l	60	1000
CQO	mgO ₂ /l	150	Não definido
Cianetos totais	mg/l	0,5	1,0
Cianetos livres	mg/l	Não definido	Não definido
Cádmio	mg/l	0,2	1,0
Crómio VI	mg/l	0,1	0,4
Crómio	mg/l	2,0	5,0
Cobre	mg/l	1,0	5,0
Prata	mg/l	Não definido	5,0
Níquel	mg/l	2,0	5,0

2. Metodologia

2.1. Amostragem

2.1.1. Amostras recolhidas

Foram recolhidas da ETAR da TAP amostras referentes às linhas de tratamento de efluente ácido/alcalino, crômico e cianetado, bem como de efluente final, representando esta última uma mistura dos efluentes das 3 linhas de tratamento existentes na ETAR. Estas amostras destinaram-se à caracterização das 3 linhas de tratamento e do efluente final.

A partir de uma amostra recolhida na linha do efluente cianetado foi realizado um ensaio de “jar-test” no laboratório da faculdade, com vista a entender qual a faixa de pH mais eficiente para remoção de cada um dos metais presentes no efluente. Esta amostra foi recolhida no módulo de oxidação de cianetos, após o tratamento de oxidação UV.

Numa fase posterior do estudo da ETAR também foram recolhidas várias amostras de clarificado proveniente do decantador de crómios, especificamente para a análise da dinâmica da decantação que ocorre, bem como para a proposta de medidas que eventualmente melhorem o processo de decantação.

Na TAP, e no que se refere ao trabalho executado na ETAR, apenas são recolhidas e analisadas amostras referentes ao efluente final.

2.1.2. Recolha e análise do efluente final

As amostras das 3 linhas de tratamento foram recolhidas manualmente, mas a recolha do efluente final da ETAR teve outro procedimento. A ETAR está equipada com um colector de amostras da Hach, modelo Sigma 900 (figura 2.1), que está programado para colher um determinado volume de água de hora em hora, a partir de um tanque onde convergem os efluentes finais das 3 linhas de tratamento existentes. No final de cada dia de trabalho as 24 sub-amostras recolhidas pelo aparelho são misturadas formando então uma amostra diária composta.

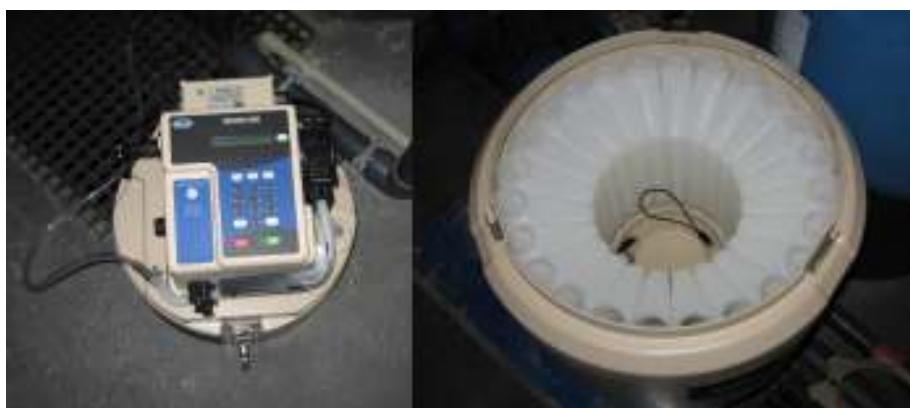


Figura 2.1 – Sigma 900.

No total, foram analisadas 4 amostras de efluente final, correspondendo cada uma delas a 1 dia de funcionamento da ETAR.

As amostras recolhidas são referentes ao efluente tratado dos seguintes dias:

- Amostra 1: 12/06/07
- Amostra 2: 24/06/07
- Amostra 3: 25/06/07
- Amostra 4: 11/07/07

Os valores dos parâmetros analisados foram registados e comparados com os legislados no DL 236/98 e no Edital CML 156/91.

Por sua vez, a TAP disponibilizou os resultados das análises efectuadas no seu laboratório, relativos ao efluente final, nos anos de 2004, 2005 e 2006, permitindo assim a sua análise. De referir que no ano de 2004, as análises foram realizadas mensalmente, a partir de amostras compostas diárias. Todavia, como os resultados obtidos nesse ano foram muito negativos, as análises passaram a realizar-se semanalmente, através de uma amostra composta relativa aos vários dias da semana. Assim, foram analisadas no total 12 amostras em 2004, 47 amostras em 2005 e 52 amostras em 2006. Os resultados brutos das análises realizadas pela TAP encontrem-se em anexo.

2.2. Conservação das amostras

Após a colheita das várias amostras, estas foram colocadas numa caixa térmica e transportadas para o laboratório da faculdade, onde no próprio dia se efectuaram as análises ao pH e sólidos totais e suspensos às amostras que assim o exigiam. Para as amostras que seriam sujeitas à análise de metais dissolvidos, uma pequena porção (cerca de 100 ml) foi transferida para um recipiente de plástico, após filtração, e guardada no congelador até prosseguimento da análise. As amostras destinadas à determinação da CQO foram transferidas para outro recipiente, acidificadas com ácido sulfúrico e mantidas no frigorífico, até à realização da respectiva análise.

2.3. Métodos analíticos

No laboratório da faculdade foram efectuadas análises de pH, sólidos totais, sólidos suspensos totais, carência química de oxigénio, cádmio, crómio, cobre, prata e níquel. De referir ainda que existem parâmetros legislados, como os cianetos totais e o crómio hexavalente, mas que não foram analisados nas amostras de água recolhidas devido à falta de meios para tal.

➤ pH

O pH de uma água exprime a sua concentração hidrogeniónica, ou seja, a actividade do ião hidrogénio. É através da análise do pH de uma água que se define se uma água tem carácter ácido ou básico. [2]

A análise do pH foi realizada de acordo com procedimentos descritos, recorrendo-se ao método potenciométrico. [4]

A determinação do pH foi efectuada num aparelho da ThermoOrion Model 920.

➤ Sólidos totais (ST)

Os sólidos totais consistem em todos os materiais existentes na água, sob forma solúvel ou em suspensão. [2]

Este parâmetro foi determinado por gravimetria, segundo um método descrito em [4].

Assim sendo, os sólidos totais foram calculados através da pesagem do resíduo seco obtido após a evaporação das amostras de água residual e subsequente secagem em estufa a uma temperatura entre 103 e 105°C, até peso constante. [2]

➤ Sólidos suspensos totais (SST)

Os sólidos suspensos totais representam apenas a fracção dos sólidos que não se encontra dissolvida na água, e que portanto, se encontra em suspensão. [2]

Este parâmetro, tal como aconteceu com os sólidos suspensos totais foi determinado usando o método gravimétrico. [4]

As amostras foram filtradas através de membranas de microfibras de vidro, Maccherey-Nagel, MN GF-3. Os filtros foram secos em estufa a 103-105°C e pesados depois de arrefecidos e exsiccados. [2]

➤ Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio mede a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria oxidável por via química existente numa água. [2]

A CQO foi medida segundo a norma ISO 6060, que descreve o método de volumetria de oxidação-redução. [15]

A oxidação da matéria oxidável é conseguida através da adição de um agente oxidante muito forte, o dicromato de potássio, em excesso, em meio ácido e a quente. No final, a CQO é determinada titulando o excesso de dicromato de potássio com uma solução aferida de sulfato de ferro (II) e amónio, utilizando como indicador a ferroína, que, com uma mudança de cor, assinala o ponto final da reacção. [2]

➤ Metais

Os metais foram determinados através de espectroscopia de emissão induzida de plasma (ICP). Este é um dos métodos mais apropriados para a medição de metais em águas residuais, sendo que apresenta boa precisão e adequado limite de detecção. [4]

Este método baseia-se na medição quantitativa por meios ópticos da emissão de átomos excitados e permite determinar a concentração dos metais analisados. [4]

Antes da análise, as amostras foram filtradas em filtros Whatman, modelo 41, de modo a remover a matéria em suspensão, que poderia interferir com a análise dos metais.

As amostras foram analisadas num aparelho da Horiba Jobin Yvon, modelo ULTIMA.

2.4. Metodologia do ensaio de “jar-test”

Um ensaio de “jar-test” é um método de simulação de um processo de tratamento de água, que tem por objectivo proporcionar uma ideia do modo de como um tratamento químico se irá comportar com um determinado tipo de água residual. Normalmente é usado para determinar a concentração óptima de polielectrólito a usar num processo de coagulação/floculação. [21]

Ao contrário dos efluentes ácido/alcalino e crómico, que apenas têm 1 metal na sua constituição, níquel e crómio, respectivamente, o efluente cianetado é constituído por 4 metais: cádmio, cobre, prata e níquel. A precipitação destes metais é efectuada num único estágio, usando para tal um valor de pH situado entre 10 e 12.

Neste caso, foi realizado um ensaio de “jar-test” a uma amostra de efluente cianetado tendo em vista o estudo da variação da concentração de cada um dos metais na fase dissolvida, para diferentes valores de pH. Para tal, procedeu-se antecipadamente à colheita de cerca de 10 litros de efluente, retirado do módulo de oxidação de cianetos da linha de efluente cianetado, após a oxidação por UV. A escolha deste ponto de recolha deve-se ao facto de o efluente já ter sido exposto nesta fase a todos os processos de tratamento que antecedem a correcção do pH para precipitação dos metais.

O ensaio foi realizado usando os seguintes valores de pH: 7; 8; 9,2; 10,1; 11,5. No final de cada um destes 5 ensaios foi recolhida uma amostra de água para análise e comparação das concentrações dos metais na fase dissolvida.

Foi também realizado um ensaio no qual se procedeu à precipitação sequencial dos metais, usando para tal a seguinte sequência de valores de pH: 9,2 → 11,6 → 7,1. No final do ensaio foi recolhida uma amostra de água para análise aos metais, com o intuito de comparar os resultados com os obtidos nos ensaios anteriores, efectuados em apenas 1 estágio.

O ensaio de “jar-test” foi efectuado num aparelho da marca Velp Scientifica, modelo FC6S, identificado na figura 2.2.



Figura 2.2 – Ensaio de “jar-test”.

O polielectrólito utilizado foi propositadamente solicitado na ETAR em estudo, de modo a garantir a integridade dos resultados.

Pretendeu-se também numa fase mais avançada do trabalho repetir o ensaio de “jar-test”, de modo a aumentar a fidedignidade dos resultados obtidos. No entanto, devido a

um curto-circuito ocorrido na ETAR da TAP, a instalação ardeu, não sendo assim possível proceder a nova recolha de amostras, impossibilitando a realização de novo ensaio de “jar-test”.

Procedimento experimental

Ensaio realizado em 1 estágio:

- Colocou-se, em cada um dos 5 copos usados no ensaio, 1 litro do efluente cianetado, recolhido previamente na ETAR da TAP;
- Procedeu-se à adição de ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de cálcio para correcção do pH para os seguintes valores: 7; 8; 9,2; 10,1; 11,5;
- Colocaram-se os 5 copos sob agitação rápida (120 rpm) durante cerca de 5 minutos;
- Adicionou-se 5 ml de polielectrólito em cada um dos 5 copos;
- Cerca de 1 minuto após a adição de polielectrólito, diminuiu-se a velocidade de agitação para 30 rpm;
- Após 10 minutos em agitação lenta, desligou-se a agitação;
- Retirou-se uma amostra homogénea do conteúdo do copo para análise aos ST e SST;
- Retirou-se também uma amostra homogénea para análise dos metais, a qual foi filtrada para remoção da matéria em suspensão.

Ensaio sequencial:

- Colocou-se no copo de ensaio 1 litro de efluente cianetado;
- O ensaio foi iniciado sem prévia correcção do pH, usando-se para o efeito o pH do efluente recolhido (9,2);
- Colocou-se o copo sob agitação rápida (120 rpm) durante cerca de 5 minutos;
- Adicionou-se 5 ml de polielectrólito;
- Cerca de 1 minuto após a adição de polielectrólito, diminuiu-se a velocidade de agitação para 30 rpm;
- Após 10 minutos em agitação lenta, desligou-se a agitação;
- Como não se observou formação de lamas, procedeu-se à correcção do pH para o valor de 11,6, através da adição de hidróxido de cálcio, sem adição de polielectrólito;
- Deixaram-se sedimentar as lamas formadas e retirou-se cerca de 500 ml de clarificado para um novo copo de ensaio;
- Corrigiu-se o pH para o valor de 7,1, através da adição de ácido sulfúrico;
- Levou-se o copo a agitação rápida e após alguns minutos adicionou-se 1,5 ml de polielectrólito;
- Cerca de 1 minuto após a adição de polielectrólito, diminuiu-se a velocidade de agitação para 30 rpm;
- Após 10 minutos em agitação lenta, desligou-se a agitação;
- Recolheu-se uma amostra homogénea e filtrou-se, para posterior análise aos metais dissolvidos.

2.5. Metodologia da análise da dinâmica da decantação

Durante o período de estudo da ETAR foi possível observar em diversas ocasiões a presença de lamas à superfície do decantador que, juntamente com o clarificado, eram descarregadas para o módulo de correcção final de pH, para posterior descarga no colector municipal. Esta situação levou à ideia de analisar de que modo os SST ocorrem no clarificado ao longo do tempo de descarga de determinado efluente nos decantadores.

Assim, foram realizados 2 ensaios idênticos recolhendo-se amostras de clarificado ao longo do tempo de descarga de efluente no decantador. A essas amostras foram analisados o pH e os sólidos suspensos, de modo a averiguar se existe algum padrão durante a descarga. Ambos os ensaios foram realizados no decantador que serve a linha de tratamento de efluente crómico.

As lamas apenas são deslocadas do fundo do decantador para o espessador com intervalos de cerca de 15 dias, correspondendo isso a mais de uma dezena de tratamentos por cada decantador.

Estes ensaios foram realizados após cerca de 5/6 tratamentos realizados no decantador de crómios, sem que ocorresse trasfega de lamas para o espessador.

3. Resultados experimentais e discussão

3.1. Efluente final

3.1.1. Dados disponibilizados pela TAP

Por gentileza da TAP, foram disponibilizados dados relativos às análises do efluente final, relativos aos anos de 2004, 2005 e 2006. Os quadros 3.2, 3.3 e 3.4 ilustram os principais resultados obtidos nesses mesmos anos, sendo que os resultados em bruto se encontram em anexos, nas tabelas A1, A2 e A3.

Como se pode observar pelos dados dispostos no quadro 3.1, o ano de 2004 apresenta resultados francamente negativos, sendo que os cianetos e o cádmio representaram o principal problema.

Quadro 3.1 – Resultados das análises da TAP em 2004.

Valores 2004	Média \pm desvio padrão	Máximo	% amostras acima DL 236/98	% amostras acima 156/91
pH	8,0 \pm 0,8	6,3 / 9,1	8	0
SST (mg/l)	20 \pm 15	46	0	0
CQO (mgO₂/l)	143 \pm 147	570	17	*
Cianetos totais (mg/l)	7,71 \pm 16,74	47,30	42	42
Cianetos livres (mg/l)	5,23 \pm 12,14	35,60	*	*
Cádmio total (mg/l)	5,33 \pm 11,41	41,00	92	67
Crómio VI (mg/l)	0,78 \pm 1,49	4,90	50	25
Crómio total (mg/l)	1,36 \pm 1,93	5,10	25	8
Cobre total (mg/l)	2,53 \pm 2,96	10,00	58	17
Prata total (mg/l)	0,33 \pm 0,69	2,50	*	0
Níquel total (mg/l)	6,12 \pm 13,14	47,50	50	17

* Ausência de legislação para o parâmetro

De notar que 42% das amostras analisadas pela TAP apresentaram concentrações de cianetos totais acima dos limites, sendo que a concentração média registada foi de quase 8 vezes superior à legal, e de 16 vezes superior à concentração limite estabelecida no DL 236/98. O valor máximo registado neste ano foi 47 vezes superior ao estabelecido no Edital 156/91 e cerca de 95 vezes superior ao indicado do DL 236/98. Estes dados indicam uma deficiente oxidação dos cianetos, que se poderá dever às concentrações de reagentes usadas ou a um reduzido tempo de contacto do efluente com a radiação ultravioleta.

No caso do cádmio, cerca de 67% das amostras registaram concentrações acima dos limites, sendo que 92% ultrapassam os valores estabelecidos no DL 236/98. A concentração média situa-se 5 vezes acima do limite que é estabelecido do Edital 156/91 e 26 vezes superior ao do DL 236/98. O valor máximo de cádmio registado neste ano foi de 41mg/l.

Também o crómio hexavalente, que é um metal altamente tóxico, apresentou valores elevados. 25% das amostras ultrapassaram o limite legal de emissão, imposto no Edital 156/91, sendo que metade das amostras ultrapassaram a concentração estabelecida no DL 236/98. A concentração média de crómio VI registada foi cerca de o dobro do limite

legal (156/91) e cerca de 8 vezes acima da que está imposta no DL 236/98. Estes resultados evidenciam uma deficiente redução do crômio hexavalente a crômio trivalente durante este ano.

O níquel, embora seja um parâmetro menos problemático do que os anteriores, também apresentou uma concentração média cerca de 0,1mg/l acima do limite estabelecido no Edital 156/91. O níquel é um parâmetro que apresentou grande variabilidade, como é possível verificar pelo desvio padrão e pelo máximo registado nesse ano.

Todos os restantes parâmetros apresentaram concentrações médias dentro das legais, sendo que em alguns casos, uma reduzida percentagem das amostras ultrapassou os limites legais de emissão.

Em 2005, e de um modo geral, os resultados obtidos das análises no laboratório da TAP foram melhores que no ano anterior, como é possível observar no quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Resultados das análises da TAP em 2005.

Valores 2005	Média ± desvio padrão	Máximo	% amostras acima DL 236/98	% amostras acima 156/91
pH	8,1 ± 1,7	1,6 / 12,3	19	17
SST (mg/l)	48 ± 111	733	11	0
CQO (mgO₂/l)	157 ± 192	1160	26	*
Cianetos totais (mg/l)	0,65 ± 2,40	16,00	13	11
Cianetos livres (mg/l)	0,10 ± 0,24	1,28	*	*
Cádmio total (mg/l)	1,18 ± 3,11	20,70	64	23
Crômio VI (mg/l)	0,15 ± 0,23	1,19	36	11
Crômio total (mg/l)	0,32 ± 0,62	4,00	2	0
Cobre total (mg/l)	1,22 ± 3,11	21,00	26	2
Prata total (mg/l)	0,37 ± 0,97	6,20	*	2
Níquel total (mg/l)	5,39 ± 11,44	60,00	47	19

* Ausência de legislação para o parâmetro

Relativamente ao ano de 2004, os cianetos totais tiveram uma redução superior a 90% na sua concentração média, ficando esta abaixo do limite legal, estabelecido no Edital 156/91. Ainda assim, 11% das amostras registaram valores superiores ao limite legal de emissão. O valor máximo registado foi de 16mg/l, valor 3 vezes inferior ao máximo registado no ano anterior.

Também as concentrações de cádmio sofreram um decréscimo muito considerável, se bem que a concentração média ainda se situou ligeiramente acima do limite legal que é imposto pelo Edital CML 156/91. 64% das amostras registaram concentrações acima daquela que é estabelecida no DL 236/98, enquanto que somente 23% obtiveram concentrações acima das previstas no Edital 156/91. O valor máximo de concentração registado foi cerca de metade daquele que foi registado em 2004.

O crômio hexavalente sofreu uma redução de 80% na sua concentração média relativamente a 2004, atingindo deste modo níveis dentro dos limites legais de emissão. 11% das amostras registaram concentrações acima da que está estabelecida no Edital 156/91, ainda que 36% tenham ultrapassado o limite descrito do DL 236/98. O valor máximo registado foi cerca de 3 vezes superior ao legal (156/91).

Em relação ao níquel, já como tinha acontecido em 2004, a sua concentração média situa-se ligeiramente acima do limite. 19% das amostras registaram concentrações de níquel superiores à legal e em 47% delas essa concentração foi superior à estabelecida no DL 236/98. Em 2005 registou-se um máximo de 60mg/l, superior ao registado no ano anterior

Quanto aos restantes metais (crómio, prata, cobre), e como já tinha acontecido no ano anterior, as suas concentrações médias situaram-se consideravelmente abaixo dos limites indicados nos 2 diplomas.

Relativamente à CQO, esta apresentou um valor médio ligeiramente acima do previsto no DL 236/98, apresentando também um desvio padrão muito elevado. O valor máximo de CQO registado no ano de 2005 foi de 1160 mg O₂/l, o qual é francamente elevado. Contudo, este parâmetro não figura no Edital CML 156/91.

O pH apresentou sempre valores médios abaixo dos limites, contudo não se pode deixar de salientar os valores máximos e mínimos observados neste ano. Um máximo de 12,3 e um mínimo de 1,6 são valores muito invulgares, sobretudo não se tratando de amostras simples de um tratamento, mas sim de uma amostra composta que neste caso inclui 4 dias de trabalho da ETAR. Estes valores indicam que certamente ocorreu uma avaria nos sensores da correcção final de pH do efluente.

Finalmente, no que diz respeito aos sólidos suspensos totais, estes apresentaram uma variação muito maior relativamente ao ano de 2004, que se pode demonstrar pelo elevado desvio padrão, resultando também numa maior concentração média, apesar de se encontrarem perfeitamente dentro dos limites exigidos.

Finalmente, tendo em atenção o quadro 3.3, é fácil perceber que 2006 foi o ano no qual a ETAR apresentou maiores níveis de eficiência, sendo que qualquer dos parâmetros em questão apresentou os valores médios dentro da legalidade, ao contrário do que se tinha verificado nos anos anteriores.

Quadro 3.3 – Resultados das análises da TAP em 2006.

Valores 2006	Média ± desvio padrão	Máximo	% amostras acima DL 236/98	% amostras acima 156/91
pH	7,5 ± 1,3	3,3 / 10,3	17	13
SST (mg/l)	28 ± 62	455	6	0
CQO (mgO₂/l)	68 ± 64	326	8	*
Cianetos totais (mg/l)	0,11 ± 0,20	1,29	2	2
Cianetos livres (mg/l)	0,01 ± 0,02	0,10	*	*
Cádmio total (mg/l)	0,50 ± 0,53	2,50	62	15
Crómio VI (mg/l)	0,14 ± 0,18	0,84	35	8
Crómio total (mg/l)	0,50 ± 1,03	6,00	4	2
Cobre total (mg/l)	0,32 ± 0,41	2,06	8	0
Prata total (mg/l)	0,07 ± 0,17	1,05	*	0
Níquel total (mg/l)	1,35 ± 2,64	18,30	13	2

* Ausência de legislação para o parâmetro

O cádmio registou uma concentração média cerca de 2 vezes inferior à legal, que é imposta pelo Edital 156/91. 15% das amostras ultrapassaram a concentração imposta neste diploma, enquanto que 62% ultrapassaram a concentração estabelecida no DL

236/98. O valor máximo registado neste ano foi significativamente inferior àquele que se obteve nos anos anteriores, o que revela uma melhoria do tratamento.

O crómio hexavalente, tal como tinha acontecido em 2005, registou mais uma vez valores médios de concentração abaixo dos limites legais. Mesmo assim, cerca de 8% das amostras registaram uma concentração acima da estabelecida no Edital 156/91 e em 35% delas verificou-se uma concentração acima à indicada no DL 236/98. A concentração máxima registada foi de 0,84mg/l, valor bastante aceitável.

Qualquer outro parâmetro registou valores médios abaixo dos limites legais de emissão. Algumas amostras ultrapassaram os limites legais para alguns parâmetros, mas no entanto, em percentagem muito reduzida.

O quadro 3.4 resume os 3 quadros anteriores, indicando para os anos em estudo (2004, 2005 e 2006) a percentagem de amostras que registaram valores superiores aos limites legais de emissão, impostos no Edital 156/91.

Quadro 3.4 – Percentagem de amostras acima dos limites legais de emissão, impostos pelo Edital 156/91.

Parâmetros	2004	2005	2006
pH	0%	17%	13%
SST	0%	0%	0%
Cianetos totais	42%	11%	2%
Cádmio total	67%	23%	15%
Crómio VI	25%	11%	8%
Crómio total	8%	0%	2%
Cobre total	17%	2%	0%
Prata total	0%	2%	0%
Níquel total	17%	19%	2%

Os valores são elucidativos da melhoria da eficiência dos tratamentos da ETAR desde 2004. O cádmio, crómio hexavalente e cianetos são os parâmetros que por mais ocasiões ultrapassaram os limites legais de emissão no ano de 2004, mas também aqueles que apresentaram melhorias mais significativas nos anos seguintes. A prata, de entre os metais utilizados na oficina de tratamentos galvânicos, é o que menos problemas oferece ao nível do cumprimento da legislação. Os sólidos suspensos totais são o único parâmetro que nunca ultrapassaram os limites legais de emissão nos 3 anos em análise.

Apesar destas melhorias verificadas na qualidade do efluente final, não houve a assinalar qualquer mudança no sistema, quer no funcionamento da ETAR, quer nos processos realizados na oficina de tratamentos galvânicos.

3.1.3. Análises efectuadas no âmbito do trabalho

Os resultados obtidos das análises efectuadas no âmbito deste trabalho às 4 amostras recolhidas na ETAR encontram-se no quadro 3.5.

Quadro 3.5 – Resultados obtidos na caracterização das amostras de efluente final recolhidas na ETAR da TAP.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
pH	8,19	7,49	8,03	8,17
ST (mg/l)	5056	3376	3542	3036
SST (mg/l)	19	24	15	37
CQO (mgO₂/l)	90	231	134	30
Cádmio (mg/l)	0,223	0,521	0,061	0,178
Crómio (mg/l)	0,189	0,010	0,012	*
Cobre (mg/l)	0,149	0,961	0,163	0,251
Prata (mg/l)	0,085	0,019	*	*
Níquel (mg/l)	0,696	2,024	1,104	3,364

* Concentração inferior ao limite de detecção do aparelho usado

➤ pH

Como se pode observar na figura 3.1, no que diz respeito ao pH, as amostras encontravam-se perfeitamente dentro dos limites legais e apresentavam apenas uma faixa mínima de variação, devido sobretudo à correcção final de pH que é concretizada na ETAR da TAP. O valor médio de pH das 4 amostras de efluente analisado foi de 8,0.

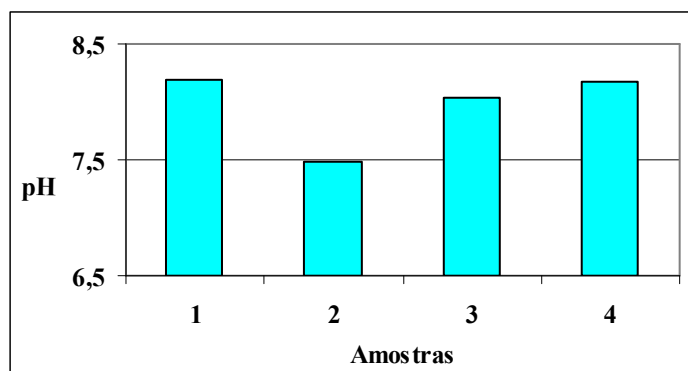


Figura 3.1 – Valores de pH no efluente final.

➤ Sólidos

Em relação aos sólidos, apenas os sólidos suspensos se encontram sujeitos a normas de descarga. Neste caso, também qualquer uma das amostras em questão apresentou valores bastante aceitáveis de sólidos suspensos, sendo que a média de SST das 4 amostras recolhidas foi de 24mg/l. No entanto, um dos problemas que poderão advir dos SST é o facto de arrastarem metais na fase precipitada para o efluente final, metais esses que não são quantificados, pois apenas foram analisados os metais dissolvidos.

Curiosamente, a amostra que apresentou menor concentração em sólidos totais foi aquela em que existiam mais sólidos suspensos (figuras 3.2 e 3.3), o que leva a crer que a amostra teve origem em tratamentos onde ocorreu uma precipitação mais eficaz dos metais.

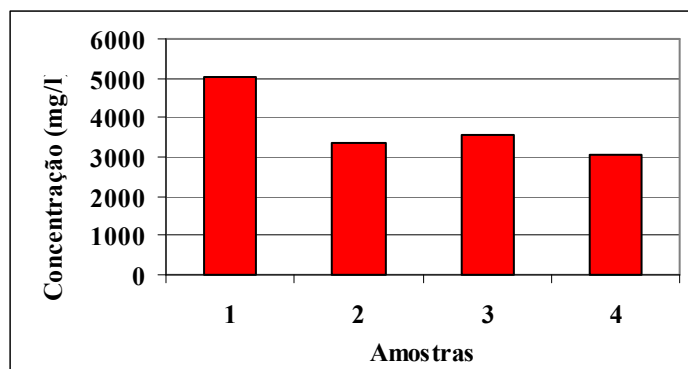


Figura 3.2 – Concentração de sólidos totais no efluente final.

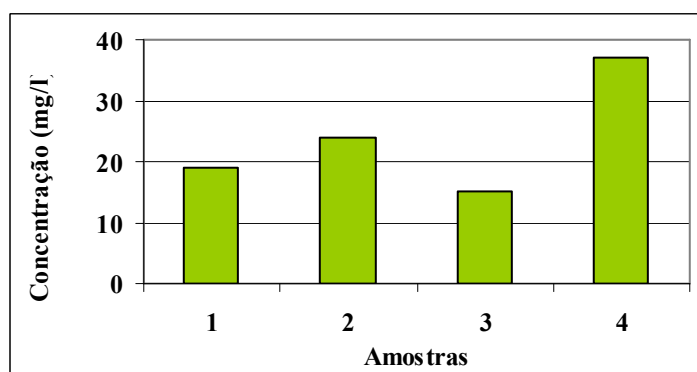


Figura 3.3 – Concentração de sólidos suspensos no efluente final.

➤ CQO

A CQO apresentou grande variabilidade nas amostras de efluente final (figura 3.4). Das 4 amostras analisadas, apenas a amostra 2 apresentou valor superior aos limites de descarga, cerca de 65% superior ao que é permitido por lei, segundo o DL 236/98. O valor médio de CQO das amostras analisadas foi de 121mgO₂/l.

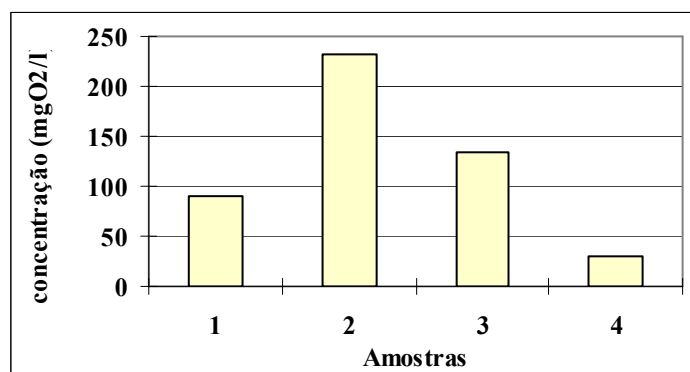


Figura 3.4 – Valores da Carência Química de Oxigénio no efluente final.

➤ Cádmio

Como é possível observar na figura 3.5, o cádmio é um metal bastante problemático, já que em 2 das 4 amostras recolhidas apresentou uma concentração superior à legislada no DL 236/98 (0,2mg/l). No entanto, qualquer das amostras regista concentrações bem inferiores da que é imposta no Edital CML 156/91 (1mg/l). A concentração média de cádmio na fase dissolvida das 4 amostras recolhidas foi de 0,25mg/l. Todavia, este metal representa um problema para o tratamento existente na ETAR, tendo em conta

não só estes dados, mas também os fornecidos pelo laboratório da TAP, referentes aos anos de 2004, 2005 e 2006.

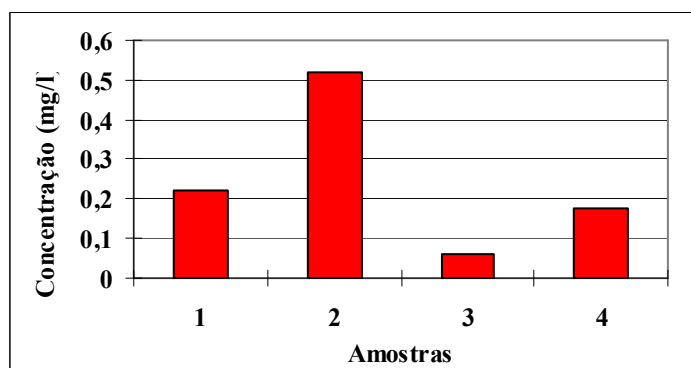


Figura 3.5 – Concentração de cádmio no efluente final.

➤ **Crómio**

Quanto ao crómio (figura 3.6), apresentou valores bastante abaixo dos limites legais de emissão, sendo que apenas uma das amostras apresentou uma concentração relevante, mas mesmo assim, cerca de 10 vezes inferior à concentração estabelecida no DL 236/98 e 25 vezes inferior à imposta pelo Edital 156/91. A concentração média de crómio na fase dissolvida das 4 amostras analisadas foi de 0,05mg/l, valor bastante reduzido. Visto a rejeição de efluente crómico ser pouco frequente e o facto das amostras recolhidas respeitarem apenas a 1 dia de trabalho da ETAR, poderá justificar as concentrações vestigiais deste metal no efluente final. No que respeita ao crómio VI não foi possível calcular as suas concentrações no decurso deste trabalho.

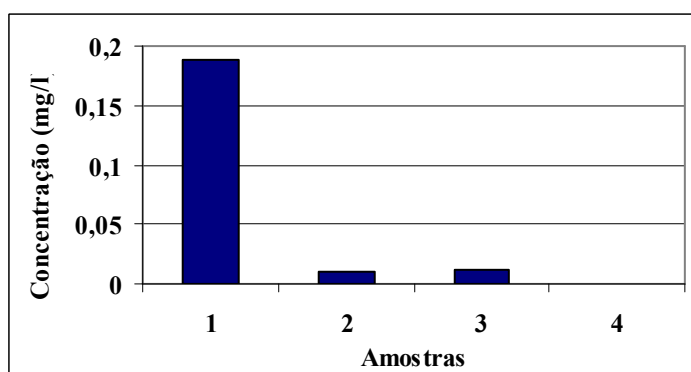


Figura 3.6 – Concentração de crómio no efluente final.

➤ **Cobre**

Por sua vez, o cobre (figura 3.7) também não apresentou problemas de maior, sendo que apenas em uma das amostras a sua concentração se situou muito próxima do limite estabelecido no DL 236/98 (1mg/l), tendo qualquer outra das amostras uma concentração bastante inferior daquele valor. A concentração média de cobre na fase dissolvida das 4 amostras analisadas foi de 0,38mg/l.

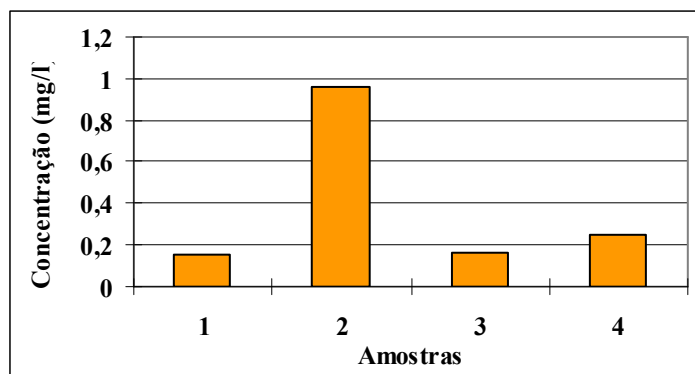


Figura 3.7 – Concentração de cobre no efluente final.

➤ Prata

Relativamente à prata, o Edital CML 156/91 estabelece um limite de 5mg/l para estas descargas, valor muito acima das concentrações encontradas em qualquer uma das amostras em questão. As 4 amostras recolhidas e analisadas registaram uma concentração média de prata na fase dissolvida de 0,03mg/l. A prata é um metal com uma utilização muito estrita na oficina de tratamentos galvanicos, facto que justifica as baixas concentrações registadas, tal como já se tinha verificado na análise dos dados fornecidos pela TAP.

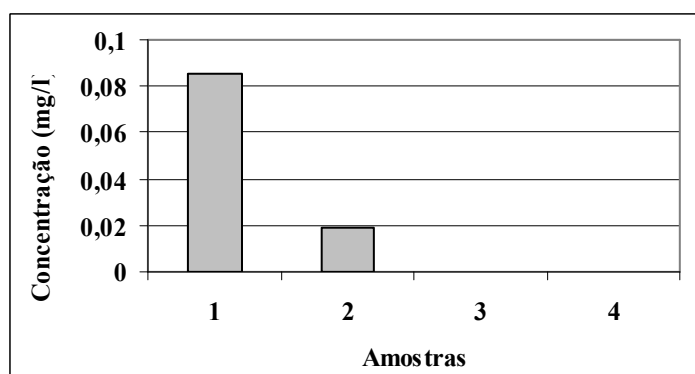


Figura 3.8 – Concentração de prata no efluente final.

➤ Níquel

Para concluir a análise dos metais, o níquel (figura 3.9), tal como o cádmio, também ultrapassou os valores limite de emissão estabelecidos no DL 236/98 (2mg/l) em 2 das amostras, mas ficando sempre abaixo do limite imposto pelo Edital CML 156/91 (5mg/l). As amostras recolhidas registaram uma concentração média de níquel na fase dissolvida de 1,8mg/l.

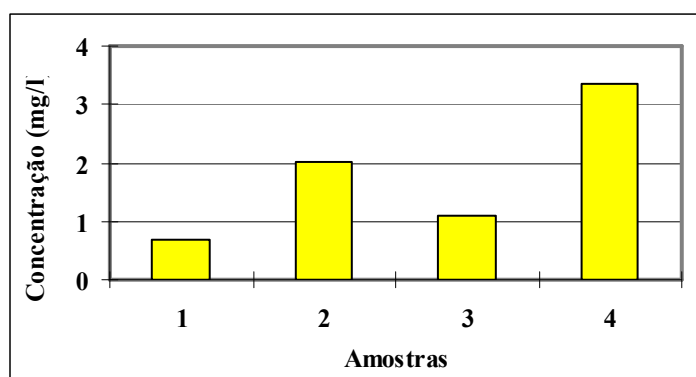


Figura 3.9 – Concentração de níquel no efluente final.

O quadro seguinte apresenta de uma forma mais resumida as concentrações médias dos parâmetros analisados no âmbito deste trabalho, bem como o número de amostras que ultrapassou os limites de emissão estabelecidos no DL 236/98 e no Edital CML 156/91.

Quadro 3.6 – Principais resultados das amostras de efluente final.

Parâmetros analisados	Média \pm desvio padrão	Máximo	nº amostras acima DL 236/98	nº amostras acima 156/91
pH	8,0 \pm 0,3	7,5 / 8,2	0 / 4	0 / 4
SST (mg/l)	24 \pm 10	37	0 / 4	0 / 4
CQO (mgO₂/l)	121 \pm 85	231	1 / 4 (25%)	*
Cádmio total (mg/l)	0,25 \pm 0,20	0,52	2 / 4 (50%)	0 / 4
Crómio total (mg/l)	0,05 \pm 0,09	0,19	0 / 4	0 / 4
Cobre total (mg/l)	0,38 \pm 0,39	0,96	0 / 4	0 / 4
Prata total (mg/l)	0,03 \pm 0,04	0,09	*	0 / 4
Níquel total (mg/l)	1,80 \pm 1,18	3,36	2 / 4 (50%)	0 / 4

* Ausência de legislação para o respectivo parâmetro

Qualquer das 4 amostras que foram recolhidas cumpre os valores limite de emissão impostos pelo Edital 156/91 para qualquer dos parâmetros analisados. No entanto, e tal como já acontecia nos anos anteriores, o cádmio continuou a ser dos metais mais problemáticos, já que ultrapassou a concentração limite estabelecida no DL 236/98 em duas das amostras. Também o níquel ultrapassou em duas das amostras analisadas a concentração limite estabelecida no DL 236/98. A CQO ultrapassou o valor limite expresso no 236/98 em uma das amostras, sendo que é um parâmetro de grande variabilidade devido ao elevado desvio padrão que apresenta.

No entanto, é de referir que estes dados não oferecem grande representatividade já que apenas dizem respeito a valores obtidos a partir de 4 amostras recolhidas. Devido ao facto de estas amostras representarem o efluente de 1 dia de trabalho da ETAR, não é seguro afirmar que cada uma delas contenha efluente referente às 3 linhas de tratamento existentes na ETAR.

De qualquer modo, não se pode deixar de referir que, apesar de pouco representativos, estes valores são muito mais positivos do que os obtidos pela TAP ao longo dos anos de 2004, 2005 e 2006.

3.2. Linha de efluente ácido/alcalino

Os resultados referentes às amostras analisadas da linha de efluente ácido/alcalino encontram-se no quadro 3.7.

Quadro 3.7 – Resultados da caracterização das amostras do efluente ácido/alcalino.

Amostra	pH	ST (mg/l)	SST (mg/l)	CQO (mgO ₂ /l)	Níquel (mg/l)
1	9,32	3354	429	102	0,155
2	10,09	3750	954	*	*
3 (1)	10,02	3038	22	176	0,019
3 (2)	10,12	*	23	*	0,023
3 (3)	10,16	*	20	*	0,023
3 (4)	10,17	*	14	*	0,015

* Não analisado

Amostra 1 – retirada do módulo de tratamento de efluente ácido/alcalino.

Amostra 2 – retirada da descarga do efluente no decantador.

Amostra 3 (1) – clarificado retirado no início da descarga do tratamento seguinte.

Amostra 3 (2) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 6 minutos).

Amostra 3 (3) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 12 minutos).

Amostra 3 (4) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 18 minutos).

➤ pH

No que respeita ao pH, apenas há a assinalar ter havido um ligeiro aumento da amostra 1 para a amostra 2. A amostra 1 apenas pode ser recolhida quando o módulo de tratamento se encontra cheio, tendo já sido adicionado hidróxido de cálcio para acerto do pH, levando a que o pH da amostra recolhida já se encontre bastante elevado e perto do intervalo de precipitação do níquel.

O sistema está programado para precipitar os metais em solução a um pH entre 10 e 12, estando o pH da amostra 2 inserido nesse mesmo intervalo.

➤ Sólidos

Em relação aos sólidos suspensos, a sua concentração duplicou da amostra 1 para a amostra 2 devido à correcção do pH para os valores óptimos de precipitação dos metais, neste caso do níquel. A injeção do polielectrólito também contribuiu para este aumento da concentração de SST. As amostras referentes ao clarificado recolhido no decantador registaram um claro decréscimo dos sólidos suspensos da água, devido à sua sedimentação no fundo do decantador. A eficiência de decantação neste tratamento foi de cerca de 98%. A determinação deste valor foi efectuada através da relação de SST entre as 4 amostras de clarificado recolhidas e a amostra de efluente descarregada no decantador (amostra 2).

Quanto aos sólidos totais, existiu um aumento da amostra 1 para a 2, devido à adição de hidróxido de cálcio para acerto do pH e de polielectrólito, antes da descarga do efluente no decantador. A figura 3.10 apresenta a variação na concentração de sólidos ao longo deste tratamento.

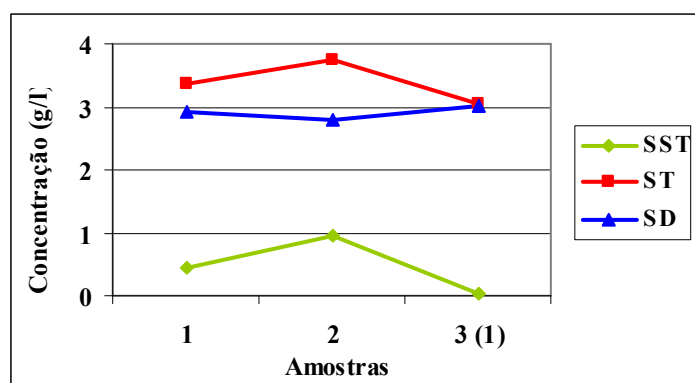


Figura 3.10 – Evolução dos sólidos na linha de efluente ácido/alcalino.

➤ CQO

Relativamente à carência química de oxigénio, apenas foi analisada na amostra 1, retirada do módulo de tratamento e na primeira amostra recolhida de clarificado. Apesar da precipitação do níquel e da sedimentação das lamas no decantador, a amostra de clarificado apresentou um valor de CQO bastante superior à da amostra recolhida do módulo. Esta circunstância poderá justificar-se pela adição de reagentes e de polielectrólito que se mantiveram no efluente, na forma dissolvida. O níquel não tem grande relevância para a CQO, já que se encontra na sua forma oxidada.

➤ Níquel

Finalmente, na análise aos metais, apesar do ligeiro aumento do pH que ocorre da amostra 1 para a amostra 2, esta correcção é fundamental já que as amostras de clarificado apresentam uma redução de níquel sensivelmente de 90%. A determinação deste valor foi efectuada através da relação da concentração de níquel entre as 4 amostras de clarificado recolhidas e amostra 1, referente à fase inicial do tratamento.

3.3. Linha de efluente crómico

Os resultados referentes às amostras analisadas da linha de efluente crómico encontram-se no quadro 3.8.

Quadro 3.8 – Resultados da caracterização das amostras do efluente crómico.

Amostra	pH	ST (mg/l)	SST (mg/l)	CQO (mgO ₂ /l)	Crómio (mg/l)
1	3,62	1482	33	495	32,75
2	7,92	5612	3036	*	*
3 (1)	7,80	2940	54	731	0,09
3 (2)	7,94	*	71	*	0,08
3 (3)	7,92	*	112	*	0,07
3 (4)	8,04	*	152	*	0,05

* Não analisado

Amostra 1 – retirada do módulo de tratamento de efluente crómico.

Amostra 2 – retirada da descarga do efluente no decantador.

Amostra 3 (1) – clarificado retirado no início da descarga do tratamento seguinte.

Amostra 3 (2) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 6 minutos).

Amostra 3 (3) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 12 minutos).

Amostra 3 (4) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 18 minutos).

➤ pH

No que diz respeito ao pH, existiu uma grande variação ao longo da linha de tratamento. A amostra 1 foi recolhida numa fase em que o sistema já adicionava ácido sulfúrico para a redução do crómio hexavalente, onde o pH é reduzido para valores na ordem dos 2,5.

A faixa de pH usada pela ETAR para a precipitação do crómio situa-se entre 8 e 8,5, ligeiramente superior ao pH que se verificou neste tratamento analisado.

➤ Sólidos

No que respeita aos sólidos suspensos, a amostra 1 apresentou uma concentração muito baixa, devido ao pH ácido que se verificava. Apesar de o pH da amostra 2 estar uma décima abaixo do intervalo de precipitação usado, existe um grande aumento dos SST, atingindo um valor na ordem das 3000 mg/l, e ultrapassando a concentração de sólidos dissolvidos. Nas amostras de clarificado recolhidas, os sólidos suspensos retomam os baixos valores, se bem que neste tratamento observou-se alguma presença de SST no clarificado, provenientes do fundo do decantador. De qualquer dos modos, a eficiência de decantação verificada neste tratamento foi de 97%. O valor foi calculado através da relação de SST entre as amostras de clarificado e a amostra 2.

Quanto aos sólidos totais, existe um aumento bastante relevante da amostra 1 para a 2, devido à adição contínua de reagentes, como o H_2SO_4 , o bissulfito, e também de polielectrólito. A evolução dos sólidos totais acompanha a dos sólidos suspensos, sendo que o clarificado apresenta também um grande decréscimo em sólidos totais. Os sólidos dissolvidos verificam um ligeiro aumento ao longo das várias etapas, devido também à adição dos reagentes. Na figura 3.11 é apresentada a variação na concentração de sólidos ao longo deste tratamento.

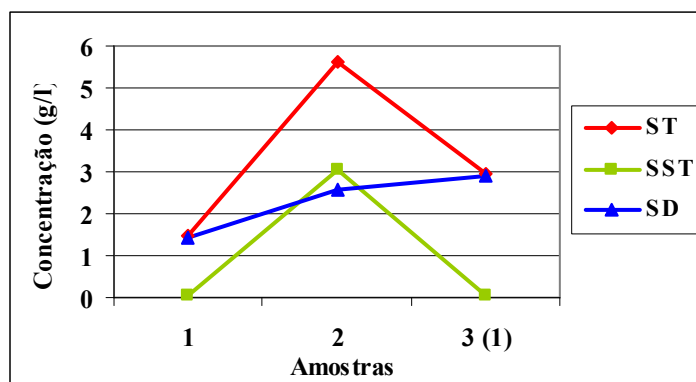


Figura 3.11 – Evolução dos sólidos na linha de efluente crómico.

➤ CQO

Quanto à carência química de oxigénio, como já se tinha verificado na linha de efluente ácido/alcalino, ocorreu um aumento da amostra recolhida no módulo para a amostra de clarificado, mas neste caso, com uma grandeza bastante superior. Mais uma vez se explica este aumento, em parte, pela adição de reagentes e de polielectrólito ao longo do tratamento. Também a presença no clarificado de algum crómio na sua forma reduzida contribui para a CQO, pois também representa matéria susceptível de ser oxidada.

➤ **Crómio**

Relativamente ao crómio, a amostra retirada do módulo de tratamento apresentou uma concentração de cerca de 33 mg/l de crómio total, que se pode considerar como a concentração em crómio da amostra bruta, devido ao reduzido pH. Quanto às amostras de clarificado, todas elas apresentaram teores muito baixos de crómio, sendo que o tratamento apresentou uma eficiência de 99,8% na remoção de crómio. O cálculo deste valor foi efectuado através da relação na concentração de crómio entre as 4 amostras de clarificado e a amostra retirada do módulo de tratamento, referente ao início do tratamento.

3.4. Linha de efluente cianetado

Os resultados referentes às amostras analisadas da linha de efluente cianetado, num tratamento com adição de concentrado, encontram-se no quadro 3.9.

Quadro 3.9 – Resultados da caracterização das amostras do efluente cianetado.

Amostras	pH	ST (mg/l)	SST (mg/l)	CQO (mgO₂/l)	Cádmio (mg/l)	Cobre (mg/l)	Prata (mg/l)	Níquel (mg/l)
1	9,83	2116	17	777	1,56	10,47	1,09	2,76
2	9,14	5854	57	278	0,20	17,37	0,97	1,24
3	10,55	6182	183	243	0,03	15,62	1,19	1,91
4 (1)	10,00	5190	52	191	0,02	8,92	1,03	2,06
4 (2)	10,40	5342	89	*	0,03	10,71	1,13	1,81
4 (3)	10,45	5032	95	*	0,02	8,97	1,19	1,51
4 (4)	10,44	4766	54	*	0,02	8,60	0,86	1,30

* Não analisado

Amostra 1 – retirada do módulo de pré-tratamento de efluente cianetado (com adição de concentrado).

Amostra 2 – retirada do módulo de oxidação de cianetos, após a oxidação ultra-violeta.

Amostra 3 – retirada da descarga do efluente no decantador.

Amostra 4 (1) – clarificado retirado no início da descarga do tratamento seguinte.

Amostra 4 (2) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 6 minutos).

Amostra 4 (3) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 12 minutos).

Amostra 4 (4) – clarificado retirado na descarga do tratamento seguinte (após 18 minutos).

➤ **pH**

Neste tratamento, o pH da amostra inicial, retirada do módulo de pré-tratamento de cianetos registou o valor de 9,83. A amostra 2 tem o pH ligeiramente inferior, correspondendo ao pH usado para a remoção do excesso de peróxido de hidrogénio, através da adição de hidróxido de sódio. Na fase de precipitação dos metais em solução o pH da amostra recolhida situou-se perfeitamente dentro do intervalo para o qual o sistema está programado, entre 10 e 12.

➤ **Sólidos**

Relativamente aos sólidos suspensos, de notar que existe formação da amostra 1 para a amostra 2, apesar de haver uma redução do pH. Apesar de alguma produção de SST da amostra 2 para a 3, 183 mg/l é uma concentração muito baixa, devendo-se ao reduzido valor de pH obtido na fase de precipitação. No início de descarga do clarificado ocorreu

então uma ligeira redução dos sólidos suspensos devido à sua sedimentação no decantador. No entanto, devido à fraca produção de SST na fase de precipitação de metais, a eficiência de decantação deste tratamento foi apenas de 60%. A determinação deste valor foi efectuada do mesmo modo do que para o cálculo das eficiências de decantação das restantes linhas de tratamento.

No que respeita aos sólidos totais, existiu um grande aumento após a fase de oxidação por UV, que em parte se justifica pela constante adição de reagentes, nomeadamente de sulfato de cobre, H_2SO_4 , H_2O_2 e NaOH. No entanto, a amostra 1 foi recolhida à superfície do módulo e a um pH que permite a formação de SST. Como no módulo de pré-tratamento não existe insuflação de ar, poderá ter ocorrido sedimentação de SST no fundo do tanque, dando origem a uma concentração subavaliada em sólidos totais. Ocorreu ainda outro ligeiro aumento devido a nova adição de reagentes para obter as condições óptimas de precipitação dos metais, e também de polielectrólito. O seguinte gráfico traduz a variação na concentração de sólidos ao longo deste tratamento.

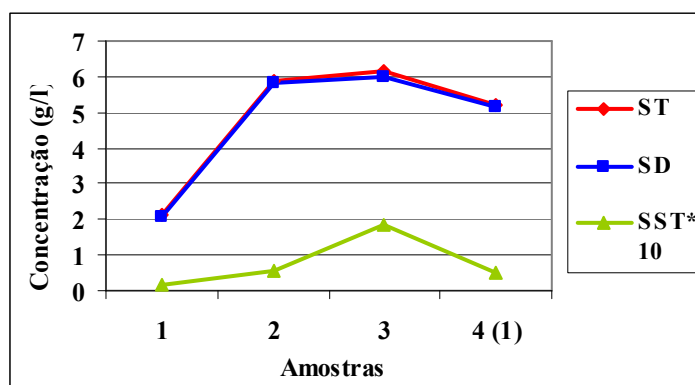


Figura 3.12 – Evolução dos sólidos na linha de efluente cianetado.

➤ CQO

Em relação à CQO, o que há de mais importante a salientar é a redução em cerca de 65% da amostra 1 para a amostra 2, devido à oxidação dos cianetos em solução. A partir deste ponto, e apesar da adição de reagentes e polielectrólito, a CQO apresentou uma ligeira redução ao longo do tratamento. Os metais existentes em solução não contribuem para a CQO, pois encontram-se na forma oxidada.

➤ Metais

Relativamente aos metais, o cádmio foi o que apresentou uma maior taxa de remoção, de quase 99%, desde o início do tratamento do efluente até à fase de descarga do clarificado. O aumento do pH para valores da ordem dos 10,5 foi o factor determinante para esta grande redução.

Em relação ao cobre, este apenas sofreu uma redução de 11% na sua concentração desde o início do tratamento. Esta baixa taxa de remoção deve-se sobretudo ao aumento de cerca de 7mg/l na concentração de cobre da amostra 1 para 2, que coincide com a adição de sulfato de cobre, usado como catalisador na destruição dos cianetos. O clarificado registou uma concentração média de cerca de 9,3 mg/l, valor bastante acima do legislado no Edital CML 156/91, caso o clarificado fosse descarregado directamente para o colectador municipal. No entanto, o clarificado ainda iria ser sujeito a diluições, que reduziriam a concentração de cobre para valores legais.

A prata registou uma taxa de remoção praticamente nula. A concentração média de prata registada no clarificado foi cerca de 1 mg/l, valor idêntico ao que apresentou no início do tratamento. Pode-se então dizer que a subida do pH para o valor de 10,5 não apresentou vantagens na remoção da prata do efluente.

Finalmente, o níquel apresentou uma taxa de remoção de 39% durante o tratamento do efluente em estudo. No entanto há a referir que, das várias amostras recolhidas desta linha, foi a amostra 2 que registou menor concentração de níquel, que por sua vez foi a amostra sujeita a menor pH (9,14). Devido ao facto de a recolha da amostra 1 suceder à adição de concentrado no módulo de pré-tratamento, é de admitir que essa adição afectou a análise da concentração real de níquel no módulo (amostra 1), tendo esta sido sobrestimada. É também de admitir que a correcção do pH para o valor de 10,5 pode não ter sido o factor essencial para a diminuição da concentração de níquel, mas sim a sua diluição após a adição do concentrado.

Os valores de remoção dos metais foram calculados através da relação da concentração dos respectivos metais entre as amostras de clarificado e a amostra 1, retirada do módulo de pré-tratamento de efluente cianetado.

A discussão destes resultados é tratada com mais pormenor na análise do ensaio de “jar-test” realizado, descrita no sub-capítulo seguinte.

3.5. Ensaio de “jar-test”

Foi então realizado um ensaio de “jar-test” a uma amostra de efluente cianetado tendo em vista o estudo da variação da concentração de cada um dos metais na fase dissolvida, para diferentes valores de pH. O efluente usado foi recolhido do módulo de oxidação de cianetos da linha de efluente cianetado, após a oxidação por UV.

Os valores de pH usados no ensaio de “jar-test” estão indicados no quadro 3.10.

Quadro 3.10 – Valores de pH usados no ensaio de “jar-test”.

Amostra	pH
pH 7	7,01
pH 8	8,01
pH 9	9,17
pH 10	10,12
pH 11,5	11,45
Sequencial	9,2 / 11,6 / 7,1

Os principais resultados obtidos a partir do ensaio de “jar-test” estão indicados no quadro 3.11.

Quadro 3.11 – Resultados obtidos na caracterização da água resultante do ensaio de “jar-test”.

Amostra	SST (mg/l)	SD (mg/l)	Cádmio (mg/l)	Cobre (mg/l)	Prata (mg/l)	Níquel (mg/l)	Metais totais (mg/l)
pH 7	76	5832	1,23	22,62	0,98	1,75	26,57
pH 8	94	5794	0,85	19,17	0,96	1,64	22,62
pH 9	76	5764	0,18	15,95	1,09	1,40	18,62
pH 10	223	5647	0,04	15,75	1,26	1,65	18,71
pH 11,5	599	5155	0,01	15,41	1,78	1,50	18,70
Sequencial	*	6653	0,16	14,14	0,83	1,06	16,18

* Não realizado

➤ Sólidos

Visualmente, apenas se observou a formação de sólidos suspensos nos ensaios a pH 7 e pH 11,5. A pH 7 os sólidos formados não sedimentaram, ao contrário do sucedido a pH 11,5, onde se formaram flocos grandes e consistentes que facilmente sedimentaram no fundo do copo. A pH 11,5 foi também observável após o ensaio a reduzida turvação da água, comparativamente com as águas dos outros copos, que se traduziu numa diminuição da matéria em suspensão nesse ensaio. A pH 10, apesar de não se terem visualizado flocos de sólidos suspensos, observou-se um grande aumento na turvação da água. A pH 8 e a pH 9 não se registaram quaisquer alterações visuais da água.

A figura 3.13 ilustra a aparência da água dos copos nos quais se realizou a precipitação dos metais em apenas 1 estágio.

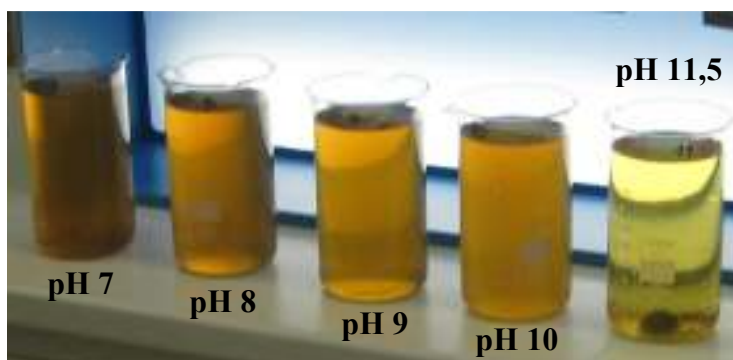


Figura 3.13 – Aparência da água após o ensaio de “jar-test”.

Em relação aos dados obtidos através das análises, o ensaio realizado a pH 11,5 comprovou ser aquele onde ocorreu maior formação de sólidos suspensos, como seria de esperar pelo observado no ensaio. Seguidamente, foi a pH 10 que se registou maior concentração de SST. Os ensaios a pH 7 e 9 foram aqueles onde sucedeu menor formação de sólidos suspensos, apesar dos flocos formados a pH 7.

Estes dados demonstram que nem sempre a formação de sólidos suspensos correspondem à produção de flocos e vice-versa.

No ensaio sequencial não foram feitas análises aos sólidos suspensos, já que estes foram parcialmente removidos durante o ensaio, além de que o objectivo deste ensaio foi o de analisar a concentração dos metais na fase dissolvida.

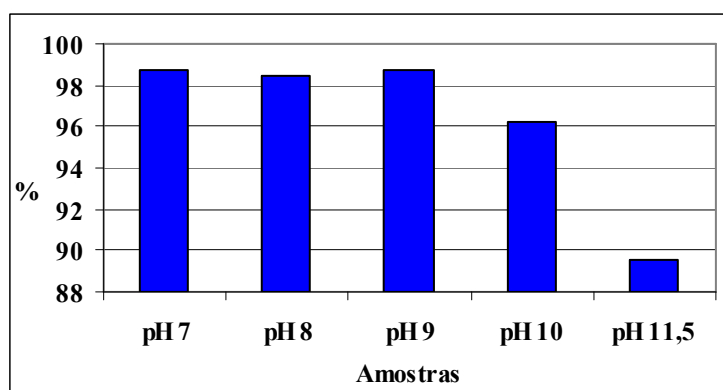


Figura 3.14 – Percentagem de sólidos dissolvidos em solução.

A figura 3.14 confirma que a pH 11,5 ocorreu uma maior conversão de matéria dissolvida em matéria suspensa.

➤ **Cádmio**

Em relação ao cádmio (figura 3.15), o ensaio a pH 11,5 foi aquele que registou a concentração mais reduzida do metal. O ensaio mostrou que um pH elevado é o ideal para a precipitação do cádmio, sendo que quanto menor o pH, maior é a concentração de cádmio que permanece em solução.

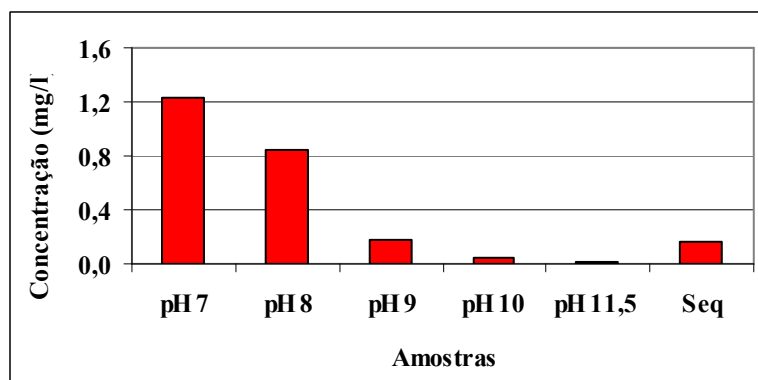


Figura 3.15 – Concentração de cádmio na fase dissolvida.

➤ **Cobre**

O cobre (figura 3.16), para qualquer valor de pH registou sempre concentrações muito elevadas. Mesmo assim, demonstrou uma tendência semelhante à do cádmio, já que quanto menor o pH, maior a concentração de cobre na fase dissolvida. De pH 7 para 8 e de pH 8 para 9 registam-se decréscimos na sua concentração na ordem das 3 mg/l, enquanto que para valores de pH superiores a sua concentração estabilizou. O ensaio sequencial foi aquele que conduziu a menor concentração de cobre na fase dissolvida.

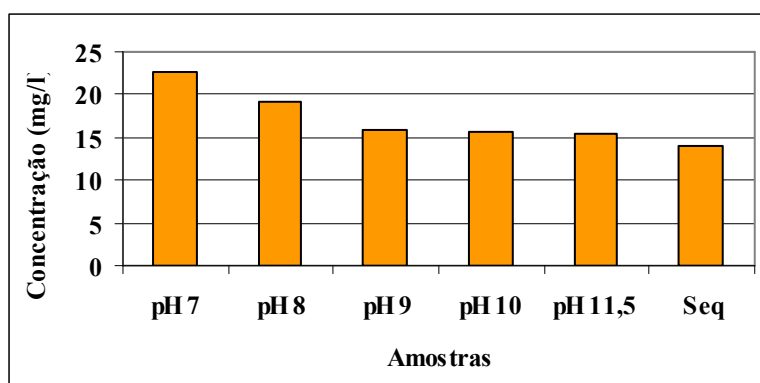


Figura 3.16 – Concentração de cobre na fase dissolvida.

➤ Prata

As análises à prata (figura 3.17) indicam que a pH 7 e 8 se obtiveram os melhores resultados, sendo que a sua concentração na fase dissolvida aumentou com a subida do pH. O ensaio sequencial foi aquele que apresentou uma concentração mais reduzida de prata na fase dissolvida. Este resultado contraria totalmente a informação retirada sobre o efeito ([8]), sendo que nesta que a prata precipita preferencialmente a valores de pH elevados. A grande especificidade do efluente devido à existência de vários metais em solução poderá justificar esta divergência de informação.

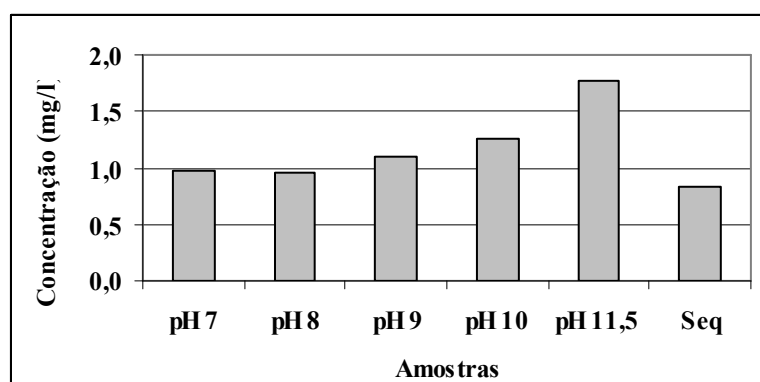


Figura 3.17 – Concentração de prata na fase dissolvida.

➤ Níquel

Finalmente, o níquel (figura 3.18) apresentou em todos os ensaios valores muito próximos entre si, possivelmente devido à sua baixa concentração em solução. Dos valores de pH usados foi a pH 9 que o níquel apresentou menor concentração em solução, se bem que no ensaio sequencial essa concentração tenha sido ainda mais reduzida.

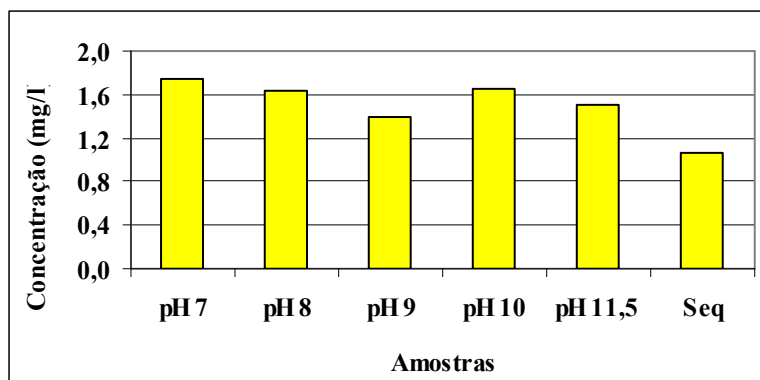


Figura 3.18 – Concentração de níquel na fase dissolvida.

O ensaio de “jar-test” realizado com a amostra de efluente cianetado comprova que, de entre os valores de pH utilizados, o de 11,5 é o mais eficaz na precipitação da matéria dissolvida, não só pelos resultados das análises, mas sim também pela comparação visual da cor das amostras antes e depois dos ensaios.

Tenho em conta que o sistema instalado na ETAR da TAP está programado para realizar a precipitação dos metais entre valores de 10 e 12, deixa em aberto uma margem para a melhoria do sistema. Caso a precipitação se procedesse exclusivamente entre valores de pH de 11 e 11,5, seria bastante provável uma melhoria da qualidade do efluente final, devido a uma precipitação mais eficiente do cádmio, que representa o metal mais tóxico e mais problemático ao nível do cumprimento dos limites legais de emissão pela TAP.

Todavia, a implantação de um sistema de precipitação sequencial dos metais, também poderia trazer grandes benefícios à eficiência da ETAR. Dos 6 ensaios realizados, o sequencial foi aquele que registou no final menor concentração total de metais, sendo que também obteve concentrações de cobre, prata e níquel inferiores a qualquer outro dos ensaios, realizados a diferentes valores de pH. Apenas para o cádmio este ensaio não denotou a concentração mais baixa na fase dissolvida, sendo que esta se situa ligeiramente acima da que foi obtida a um pH de 11,5. De qualquer dos modos, esta situação poderia ser corrigida com um acerto mais rigoroso do pH.

A seguinte figura apresenta um esquema, que em caso de implantação na ETAR, possibilitaria a precipitação de metais e remoção de lamas em 2 fases.

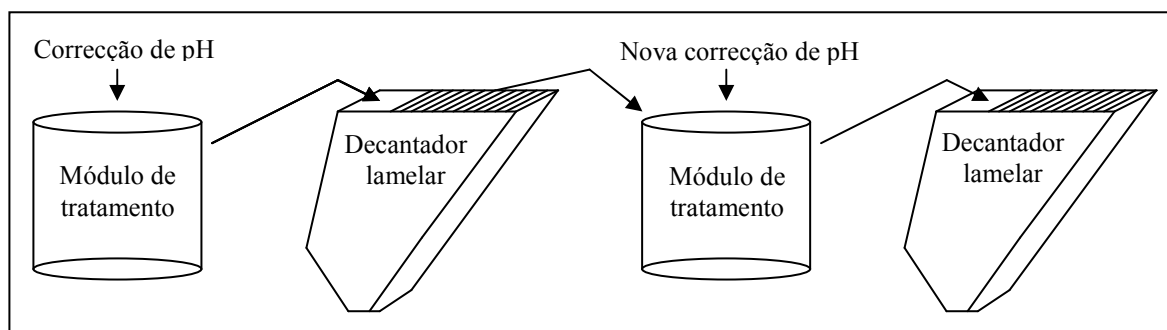


Figura 3.19 – Precipitação de metais em modo sequencial.

Tendo em conta que antes da fase de formação de hidróxidos metálicos na linha de cianetos o pH é elevado a 9 para remoção do excesso de peróxido de hidrogénio em solução, este seria um valor aceitável para a primeira precipitação dos metais. Dos 5

ensaios de “jar-test” onde se procedeu à precipitação dos metais em apenas 1 estágio, o que revelou maior remoção total de metais foi o realizado a pH 9, apesar da reduzida formação de sólidos suspensos. Esta fase possibilitaria uma remoção mais eficiente da prata e do níquel do que a que existe actualmente, já que o ensaio de “jar-test” indica que estes metais apresentam um menor pH de precipitação. Após a adição de polielectrólito e remoção de lamas no decantador, a segunda fase de precipitação consistiria em ajustar o pH para valores na ordem de 11,5, de modo a precipitar mais rigorosamente o cádmio e o cobre. Uma nova adição de polielectrólito, caso necessário, e a remoção das lamas formadas, completaria o tratamento sequencial do efluente cianetado.

No entanto, o sucesso deste tratamento depende também da composição do efluente. No caso deste efluente, a pH 9 formaram-se muito poucos sólidos suspensos, devido aos teores reduzidos de níquel no efluente, factor que não beneficiaria a decantação. Nas análises efectuadas pela TAP no seu laboratório, o níquel surge usualmente com concentrações muito mais significativas, sendo que deste modo a sua precipitação a pH 9 e posterior decantação do efluente teria o seu interesse, tendo em vista a melhoria do sistema.

3.6. Análise da dinâmica da decantação

Para esta análise foram recolhidas amostras de clarificado de 3 em 3 minutos após o início da descarga de efluente no decantador que serve a linha de tratamento de efluente crómico. No ensaio 2 foi ainda recolhida uma amostra de água à superfície do decantador, cerca de 3 minutos após o final da descarga.

Os resultados obtidos da análise da dinâmica da decantação encontram-se no quadro seguinte.

Quadro 3.12 – Resultados obtidos das amostras de clarificado.

Período de recolha das amostras	Ensaio 1		Ensaio 2	
	pH	SST (mg/l)	pH	SST (mg/l)
Início da descarga	7,84	8	8,21	51
3 minutos após início da descarga	7,86	20	8,21	52
6 minutos após início da descarga	7,86	24	8,23	55
9 minutos após início da descarga	7,87	42	8,21	65
12 minutos após início da descarga	7,78	67	8,16	89
15 minutos após início da descarga	7,59	87	8,19	122
18 minutos após início da descarga	7,43	83	8,19	134
21 minutos após início da descarga	7,42	79	8,22	127
3 minutos após final da descarga	*	*	8,54	79

A figura 3.20 ilustra a evolução dos SST ao longo do tempo de descarga de efluente no decantador.

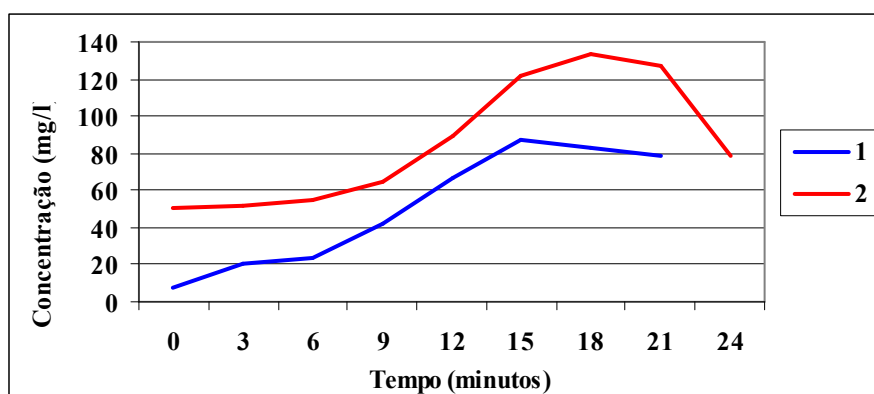


Figura 3.20 – Evolução dos sólidos suspensos ao longo do tempo de descarga.

Os resultados são bastante elucidativos quanto à ineficiência dos decantadores. Em qualquer um dos ensaios verificou-se um aumento gradual de sólidos suspensos no clarificado, sendo que ambos registaram um aumento total de cerca de 80mg/l, em relação à amostra retirada no início da descarga.

A evolução observada dos sólidos suspensos ao longo do tempo de descarga deve-se à turbulência que a descarga de água no decantador provoca no fundo deste, provocando a ressuspensão das lamas acumuladas.

É de notar que no 1º ensaio realizado, existiu um ligeiro decréscimo dos SST nas duas últimas amostras recolhidas. Esta situação deveu-se ao facto de na fase final da descarga no decantador o caudal do efluente ser mais reduzido, provocando consequentemente menor turbulência nas lamas depositadas no fundo do decantador.

Relativamente ao ensaio 2, é de salientar que apenas 3 minutos após o final da turbulência ocorre um decréscimo de SST na ordem das 50mg/l.

A figura 3.21 ilustra o esquema dos decantadores, em corte.

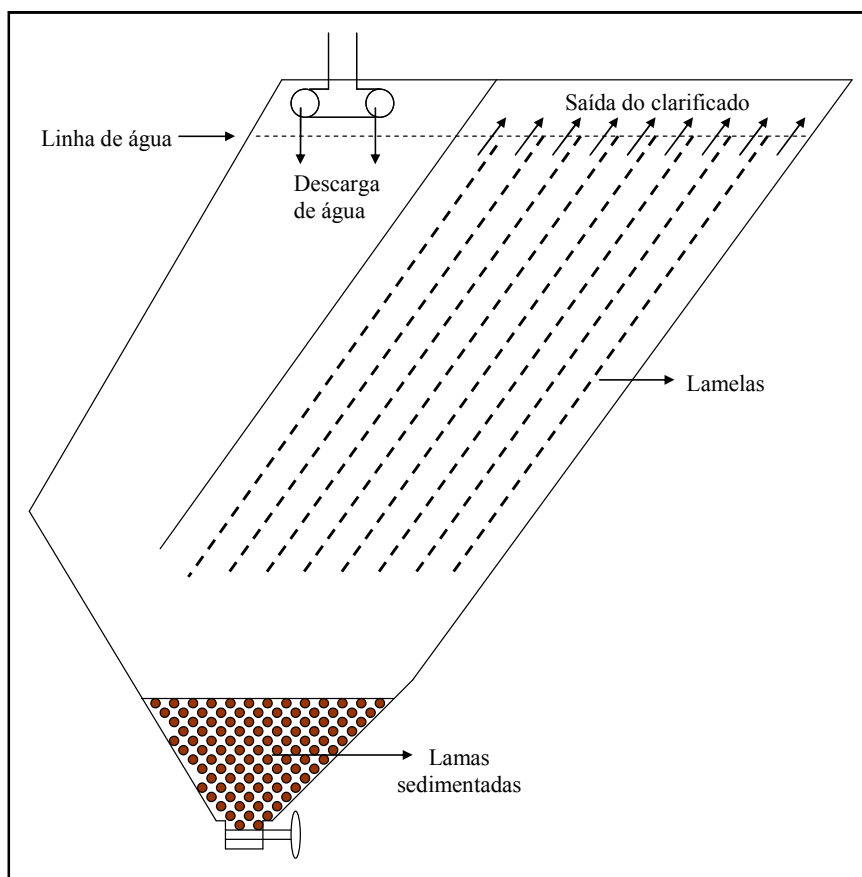


Figura 3.21 – Esquema dos decantadores da ETAR da TAP.

Após a formação dos hidróxidos metálicos, a água proveniente dos módulos de tratamento é descarregada numa das câmaras do decantador, sendo obrigada a efectuar um percurso descendente, em direcção às lamas acumuladas no fundo. A passagem da água pela zona das lamas origina turbulência, provocando a sua libertação do fundo do decantador. A água toma depois um sentido ascendente, em direcção às lamelas, arrastando consigo lamas. Parte destas lamas fica posteriormente retida nas lamelas do decantador, embora uma grande parte consiga atravessá-las, sendo depois descarregadas nas caleiras do decantador, em direcção à correcção final do pH.

O aumento da concentração de sólidos suspensos no clarificado não é em si uma situação problemática, até porque a legislação permite a descarga de efluentes com concentração em SST até 1000 mg/l. No entanto, estas lamas não são de origem biológica, mas sim metálicas. Quando se dá a correcção final do pH os metais existentes nas lamas em suspensão redissolvem-se, aumentando a sua concentração no efluente final.

Ao contrário dos sólidos suspensos, os metais constituem um problema maior no funcionamento da ETAR. Assim, poderiam ser tomadas medidas ao nível do decantador que contribuíssem para a redução de SST no clarificado e, consequentemente, para a redução das concentrações de metais no efluente final.

Com os decantadores actuais poderiam assim ser tomadas em consideração algumas medidas para redução dos sólidos suspensos no clarificado:

- Redução do caudal de descarga do efluente no decantador
- Remoção de lamas do decantador entre tratamentos
- Aumento da dosagem de polielectrólito na floculação

➤ Redução do caudal de descarga do efluente no decantador

A redução do caudal de descarga do efluente no decantador conduziria inevitavelmente a um aumento do tempo de descarga, diminuindo consequentemente a velocidade de passagem da água pelo decantador. Estas circunstâncias levariam, por um lado, ao menor arrastamento de sólidos do fundo do decantador, e por outro lado, possibilitaria uma melhor sedimentação dos sólidos em suspensão, devido à menor velocidade de ascensão da água pelo decantador e pelas lamelas. É assim claro que esta medida estabeleceria condições de menor turbulência no decantador do que as que efectivamente existem, diminuindo a quantidade de sólidos suspensos descarregados juntamente com o clarificado.

No entanto, em caso de aplicação desta medida, a redução do caudal teria que ser limitada, de modo a não interferir com a sequência dos tratamentos a realizar.

De qualquer dos modos, tendo em conta as necessidades de tratamento de água residual em cada momento, o tempo de descarga poderia ser manualmente controlado através da regulação do caudal das bombas que enviam o efluente dos módulos de tratamento para os decantadores.

Uma redução do caudal de descarga para metade, reduzindo consequentemente para metade a velocidade de passagem do efluente pelo decantador seria viável para a continuidade da funcionalidade da ETAR e possibilitaria uma grande redução de sólidos suspensos, com consequente decréscimo de metais no efluente final.

➤ Remoção de lamas do decantador entre tratamentos

A aplicação desta medida poderia trazer vantagens ao sistema já que o problema da turbulência causada pela descarga do efluente no decantador deixaria de se colocar. A medida consistiria apenas no bombeamento de uma porção da água para o espessador cerca de 20 minutos após o final da descarga, de modo a garantir a sedimentação das lamas. Após suficientes tratamentos, a água e lamas acumuladas no espessador seguiria para filtração no filtro-prensa.

➤ Aumento da dosagem de polielectrólito na floculação

A dosagem de polielectrólito durante a fase de floculação é realizada manualmente por parte do operador da ETAR, através de uma válvula que regula o caudal de saída do polielectrólito. No entanto, este procedimento raramente é efectuado já que do local onde a válvula está instalada não é possível visualizar a aparência das lamas que são descarregadas no decantador. De qual dos modos, caso se procedesse ao aumento da dosagem de polielectrólito durante a floculação iria a ocorrer a formação de lamas de maior dimensão e densidade que por sua vez sedimentariam no decantador mais eficazmente, com consequente menor concentração de SST no clarificado obtido.

A aplicação destas medidas em conjunto conduziria certamente a eficiências de decantação muito superiores às existentes, possibilitando consequentemente a descarga do efluente final com menores teores de metais dissolvidos.

4. Conclusões e sugestões

Os resultados das amostras de efluente final, analisadas pelo laboratório da TAP e no âmbito do presente trabalho permitem concluir que a água tratada na ETAR da TAP tem uma qualidade muito variável ao nível da concentração de metais, cianetos, sólidos suspensos e CQO, devendo-se principalmente ao facto de o efluente conter águas provenientes de 3 tratamentos distintos, com períodos de rejeição também diferentes.

A análise da água de cada uma das 3 linhas de tratamento provou que mesmo em cada uma delas, a qualidade do clarificado de cada linha apresenta uma grande variabilidade. Por um lado este facto justifica-se por pequenas alterações na qualidade da água rejeitada pela oficina. Por outro lado, poderá também dever-se a algumas incoerências no funcionamento do sistema da ETAR, tais como o caudal de dosagem do polielectrólito e o intervalo de correcção do pH para a precipitação dos metais.

A partir dos dados disponibilizados pela TAP, foi possível assinalar a extraordinária melhoria da qualidade do efluente final desde o ano de 2004 até 2006. Como já foi referido atrás, não foi possível justificar a progressiva melhoria nem com uma eventual mudança da qualidade das águas provenientes da oficina de tratamentos galvânicos nem com qualquer alteração no funcionamento da ETAR.

A linha de efluente cianetado é aquela que possui maior complexidade de tratamento, já que engloba a oxidação de cianetos em solução, bem como a remoção de 4 metais através de processos de precipitação. Por consequência, é a linha da ETAR com o tratamento mais problemático, sendo que o cádmio representa o metal com maior dificuldade de remoção, ao surgir acima dos limites legais em muitas das amostras analisadas pela TAP.

A partir da análise dos dados disponibilizados pela TAP foi possível observar que, além do cádmio, um dos metais que ocorre mais frequentemente no efluente acima dos limites legais é o crómio hexavalente. Este facto pressupõe uma deficiente redução deste metal, que deveria ocorrer no efluente apenas na forma trivalente. Para uma redução mais eficiente do crómio VI deveria haver um maior cuidado no controlo do pH, bem como na adição de bissulfito de sódio, o agente redutor. Este controlo é efectuado automaticamente pelo sistema que adiciona ácido para redução do pH, antes da adição do bissulfito.

Um dos problemas do funcionamento da ETAR reside no caudal de injeção de polielectrólito. Alguns tratamentos, devido à sua constituição, necessitam de uma dose diferente de polielectrólito para uma boa formação de flocos. Além da regulação da válvula ter que ser feita manualmente de acordo com a quantidade e qualidade dos flocos observados, ela encontra-se num local da ETAR sem visibilidade para o efluente descarregado no decantador, tornando esta operação bastante ineficiente.

Também a correcção do pH para a precipitação dos metais constitui uma deficiência do funcionamento da ETAR. Em alguns dos tratamentos analisados a correcção de pH não ocorreu dentro dos intervalos estabelecidos, tendo assim influência na eficiência da precipitação dos metais. Uma correcção de pH com agitação mais vigorosa para melhor mistura dos reagentes e mais demorada para estabilização do pH poderia assim contribuir para um acerto de pH mais correcto, com obtenção de melhores resultados ao nível da concentração de metais na fase dissolvida.

Um outro problema, também relacionado com o anterior, é o facto de os intervalos de correcção de pH serem largos. No caso da linha de efluente cianetado a correcção dá-se

para valores de pH entre 10 e 12. Caso a correcção se procedesse exclusivamente entre valores de 11 e 11,5 os resultados ao nível dos metais dissolvidos seriam bastante mais favoráveis. O ensaio de “jar-test” realizado demonstrou que o pH de 11,5 foi aquele onde ocorreu uma maior precipitação de metais, nomeadamente do cádmio, sendo que este é dos metais mais tóxicos e que ocorre mais vezes no efluente acima dos limites legais de emissão.

O ensaio de “jar-test” não só provou que o pH de 11,5 seria ideal para a precipitação dos metais do efluente cianetado, como também que a realização de uma precipitação sequencial em 2 fases seria ainda mais vantajosa, já que se obteve menor concentração de metais na fase dissolvida do que no ensaio a pH de 11,5. Uma precipitação inicial a pH 9 resultaria numa melhor eficiência na remoção do níquel e da prata, enquanto que uma segunda a pH de 11,5 removeria o cádmio e o cobre mais eficazmente. Apesar de este processo possibilitar a melhoria da qualidade do efluente final da ETAR, é evidente que esta solução representaria um grande investimento económico, pois implica a instalação de novo módulo de reacção, bomba e decantador. Além das exigências económicas estariam ainda aliadas restrições ao nível do espaço disponível para uma eventual implantação desta linha de tratamento.

Apesar dos sólidos suspensos totais não representarem qualquer entrave ao nível do cumprimento da legislação, estes são constituídos por metais que se redissolvem na água aquando da correcção final do pH. A análise da decantação provou que a concentração em sólidos suspensos no clarificado aumenta ao longo do tempo de descarga. A aplicação de certas medidas de fácil aplicação como a redução do caudal de descarga do efluente nos decantadores, a remoção das lamas dos decantadores entre tratamentos e o aumento da dosagem de polielectrólito na fase de floculação, contribuiriam para uma redução dos SST no efluente final, com consequente redução dos metais dissolvidos.

5. Referências bibliográficas

- [1] Commission of the European Communities; Trace Metals: Exposure and Health Effects; 1979
- [2] OLIVEIRA, J. Santos; LEITÃO; *et al*; Análises Químicas: Práticas 2004/2005; Licenciatura em Eng^a. do Ambiente/Eng^a. Sanitária; GDEH; FCT-UNL
- [3] RODRIGUES, Fernanda; *et al*; Riscos dos processos de electrodeposição: manual de prevenção; Lisboa, 1999
- [4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), APHA / AWWA / WEF, 20th Ed.
- [5] TAP, Maintenance & Engineering; Processo de Licenciamento Ambiental, 2007
- [6] TAP, Laboratório Físico-Químico; Boletins de análise, 2007
- [7] UNISIDA, processos químicos LDA, Engil; Memória descritiva da ETAR da TAP, 2000
- [8] AYRES, David M.; *et al*; Removing heavy metals from wastewater, University of Maryland, 1994;
<http://www.mtech.umd.edu/MTES/docs/PMG%20metal%20precip%20man-1.pdf>
- [9] Centers for Disease Control and Prevention, 2007;
<http://www.bt.cdc.gov/agent/cyanide/>
- [10] Diramb, 2007; <http://www.diramb.gov.pt/>
- [11] Durferrit do Brasil, 2007;
http://www.durferrit.com.br/produtos_oxidacao.asp
- [12] Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2007;
<http://www.ff.up.pt/>
- [13] Geocities, 2007; http://www.geocities.com/quimica_hp/fosfat.htm
- [14] Inforlândia, 2007; <http://www.inforlandia.pt/>
- [15] International Organization for Standardization, 2007;
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=12260
- [16] Nautilus, 2007; <http://nautilus.fis.uc.pt/>

- [17] PAMELA L. Drake; *et al*; Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review, 2007;
<http://annhyg.oxfordjournals.org/cgi/content/full/49/7/575>
- [18] Pipesystem, 2007;
http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html
- [19] Wikipédia, 2007; <http://pt.wikipedia.org/>
- [20] Wisconsin Department of Natural Resources, 2007;
<http://www.dnr.state.wi.us/org/water/dwg/copper.htm>
- [21] Zane Satterfield, P. E., NESC Engineering Scientist, 2007;
http://www.nesc.wvu.edu/ndwc/articles/OT/SP05/TB_jartest.pdf